

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE 20 Aout1955 – SKIKDA  
FACULTE DE TECHNOLOGIE



DEPARTEMENT DE PETROCHIMIE ET GENIE DES PROCEDES

## Thèse

Présentée par

**Mme: ZOUIED DAOIYA**

En vue de l'obtention du diplôme de

**DOCTORAT**

**En génie chimie**

**Option : Matériaux et environnement**

**Comportement électrochimique de quelques inhibiteurs organiques vis-à-vis de la corrosion d'aciers aux carbones et de zinc**

Soutenue le : 25/ 06/ 2018

### Devant le jury composé de :

<b>Président</b>	Djazi Fayçal	Professeur	Université deSkikda
<b>Encadreur</b>	Zouaoui Emna	Professeur	Université deSkikda
<b>Co- Encadreur</b>	Malika Trabelsi Ayadi	Professeur	Université de Carthage
<b>Examineurs</b>	Bouchelta Chafia	M.C.A	Université deSkikda
	Rehamnia Rabah	Professeur	Université d'Annaba
	Chafia Satouh Sobhi	M.C.A	Université de Skikda
<b>Invités :</b>	Medjram Mohamed Salah	Professeur	Université de Skikda
	Jamila Kalthoum Cherif	M.C.A	Université de Carthage

## Résumé

Ce travail étudie l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone (UNS G10260) et de zinc allié dans une solution de NaCl à 3% par de composés organiques oxygénées et azotées qui sont l'acétanilide(AC) et le parahydroxyacétanilide (PHA). Des mesures potentiodynamiques, de spectroscopie d'impédance électrochimique et la microscopie électronique à balayage (MEB) ont été utilisées pour caractériser le mode d'action de chaque inhibiteur et d'optimiser les concentrations de chacun. Un maximum d'efficacité a été obtenu en présence de 60 ppm de PHA ( $E > 89\%$ ) et 20ppm de AC ( $E > 79\%$ ) pour l'inhibition de l'acier au carbone et en présence de 80ppm de PHA ( $E = 88.6\%$ ) et 40ppm de AC ( $E = 88.9\%$ ) pour l'inhibition de zinc allié. L'adsorption de ces inhibiteurs sur la surface de zinc allié et de l'acier au carbone suit l'isotherme de Langmuir, les paramètres thermodynamiques du processus d'adsorption ( $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ) sur la surface de zinc allié et l'acier au carbone sont déterminés. L'effet de synergie des inhibiteurs sur l'acier au carbone et le zinc allié ont également été examinés dans le milieu chloruré. Un maximum d'efficacité a été obtenu en présence de 20ppmAC + 60ppmPHA (99.15%) et en présence de 40ppmAC+80ppmPHA (99.86), respectivement. Un mécanisme d'adsorption coopérative des deux composés explique l'effet de synergie observé.

**Mots-clés:** Acier au carbone, zinc allié, acétanilide, parahydroxyacétanilide, EIS, courbe de polarisation, effet synergique.

## Summary

This work studies the corrosion inhibition of carbon steel (UNS G10260) and zinc alloys in NaCl at 3% medium by oxygenated and nitrogenous organic compounds which are acetanilide (AC) and parahydroxyacetanilide (PHA). Potentiodynamic measurements, electrochemical impedance spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM) were used to characterize the action mode of each inhibitor and optimize the concentrations of each. A maximum efficiency was obtained in the presence of 60ppmPHA ( $R > 89\%$ ) for the inhibition of carbon steel and in the presence of 40ppm AC (88%) for the inhibition of zinc alloy. The inhibitors synergistic effect was also examined in chlorinated medium. Maximum efficacy was obtained in the presence of 20ppmAC + 60ppmPHA (99.15%) and in the presence of 40ppmAC + 80ppmPHA (99.86), respectively. A cooperative adsorption mechanism was proposed to account for the observed synergistic effect.

**Keywords:** Carbon steel, zinc alloy, acetanilide, parahydroxyacetanilide, EIS, polarization curve, synergistic effect

## الملخص

يتناول هذا العمل تثبيت تاكل الكربون الصلب (10260GUNS) والزنك في محلول كلوريد الصوديوم بنسبة 3% بواسطة مثبتات عضوية اوكسجينية و نيتروجينية. و المتمثلة في الاسيتانليد (AC) و الباراهيدروكسي اسيتانليد (PHA). ثم استخدام منحنيات الاستقطاب, الممانعة الكهروكيميائية (SIE), مطياف المسح الالكتروني (MEB) لوصف طريقة عمل كل مثبت و للحصول على التركيز الاعضي لكل مثبت . تحصلنا على اقصى فعالية في وجود 60ppmPHA (89%) لتثبيت الكربون الصلب و في وجود 40ppmAC (80%) لتثبيت الزنك. امتصاص هذه المثبتات على سطح الزنك و الكربون الصلب يتبع ايسوثرم لانغموير كما تم تحديد المعايير الحرارية لعملية الامتصاص على سطح الزنك و الكربون الصلب. كما تمت دراسة الفعل التازري لمثبتات الصدأ في محلول يحتوي شوارد الكلور. تم الحصول على الحد الأقصى من الفعالية في وجود 20ppmAC+60ppmPHA (99.15%) و في وجود 40ppmAC+80ppmPHA (99.86%). و تفسر الية الامتزاز التعاوني للمركبين تاثير التازر الملحوض. و يتكون الفيلم المثبط من خليط اكسيد /هيدروكسيد الحديد او الزنك و جزيئات المركبات العضوية .

## الكلمات المفتاحية

الفولاذ الصلب,الزنك,الاسيتانليد, الباراهيدروكسي اسيتانليد, الممانعة الكهروكيميائية, منحنيات الاستقطاب,تأثير التآزر.

اهدي هذا العمل المتواضع إلى:

عائلتي الصغيرة: زوجي العزيز و ابنتي حنين و أماني رتاج

أمي و أبي العزيزين

إخوتي و أخواتي

إلى كل عائلتي

إلى كل الاعزاء

*Te mémoire est dédié :*

*À ma petite famille: ma cher mari mon cher filles Hanine et*

*Amani Ritej*

*À ma chère mère et mon cher père*

*À Mes soeurs et frères*

*À tous ceux qui me sont chers*

*Vous êtes ma plus grande source d'inspiration et motivation*

## Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Génie Chimique et Environnement de Skikda (LGCES), Faculté de technologie, Département de pétrochimie et Génie des Procédés de l'Université de 20 Aout 1955-Skikda sous la direction de Monsieur le Professeur Medjram Mohamed Salah.

Je tiens à remercier sincèrement Madame Zouaoui Emna, Professeur à la Faculté de la pétrochimie et génie des procédés et Directrice de mes travaux de recherches pour tout son attention, sa disponibilité et ses conseils qu'elle n'a jamais cessé de me prodiguer. Je lui dis tout simplement merci.

J'exprime ma profonde reconnaissance au Professeur Mr. Djazi Fayçal, Professeur à l'université de Skikda d'avoir accepté de juger ce travail et de présider le jury de ma thèse.

J'adresse mes sincères remerciements aux membres de jury, Madame Bouchelta Imen, MCA à l'université de Skikda, Monsieur Rehamnia Rabah, Professeur à l'université de Annaba et Madame Chafia Satouh Sobhi MCA à l'université de Skikda pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger ce travail.

Je remercie infiniment ; madame Malika Trebelsi Ayadi, professeur à l'université de Carthage et madame Jamila kalthom Chirif Maitre de confection A pour leur disponibilité et leurs conseils à l'aboutissement de ce travail, tout au long de la réalisation de cette thèse. J'exprime bien entendu mes remerciements les plus sincères à Madame laadaisia sana, Ingénieur au laboratoire de LGCES, pour leur aide et sa grande gentillesse.

Merci infiniment à ma famille (mon mari, ma très chère maman, mes sœurs et mes frères), pour leur soutien et leurs encouragements.

---



---

## SOMMAIRE

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

---

### Chapitre I : corrosion et protection par les inhibiteurs

---

I.1.Introduction .....	04
I.2. Définition.....	04
I.3. La corrosion électrochimique.....	05
I.4. Cinétique électrochimique.....	06
I.4.1. La vitesse de corrosion.....	06
I.4.2. L'intensité du courant de corrosion $I_{\text{corr}}$ .....	06
I.5. Morphologies de la corrosion.....	06
I.5. 1. Corrosion uniforme.....	07
I.5.2. Corrosion intergranulaire.....	07
I.5.3. Corrosion par piqûres.....	07
I.5.4. Corrosion par caverneuse.....	08
I.5.5. La corrosion galvanique .....	09
I.6. Facteurs de la corrosion.....	09
I.7. Méthodes d'étude de la corrosion.....	10
I.7.1. Méthodes non électrochimiques.....	10
I.7.2. Méthodes électrochimiques.....	11
I.8. protection contre la corrosion par les inhibiteurs .....	11
I.8.1 Définition.....	11
I.8.2 Conditions d'utilisation.....	11
I.8.3. Fonctions essentielles.....	12
I.8.4. Utilisations industrielles courantes.....	12
I.8.5. Classes des inhibiteurs .....	12
I.8.5.1 Classement selon la nature de l'inhibiteur.....	13
I.8.5.2 Classement selon le mécanisme d'action.....	14
I.8.6.Type d'adsorption .....	17
a. Adsorption physique.....	17
b. Adsorption chimique.....	17
I.8.7.Structure moléculaire des inhibiteurs.....	18

I.8.8. Influence de la densité électronique.....	19
I.8.9. Influence de la concentration sur l'effet inhibiteur.....	20
a. Isotherme de Langmuir.....	20
b. Isotherme de Temkin.....	22
c. Isotherme de Frumkin.....	23
I.8.10.L'inhibition de la corrosion par les inhibiteurs organiques.....	23
I.8.11. Mode d'action des inhibiteurs organiques.....	23
I.9.Généralités sur les matériaux et leurs utilisations.....	25
I.9.1. Matériaux métallique.....	26
I.9.1.1.L'Acier.....	27
I.9.1.2.Le zinc.....	28
I.10. Conclusion.....	29
Références.....	30

## Chapitre II : Méthodes d'étude et conditions expérimentales

II.1. Introduction.....	35
II. 2. Matériau, Matériels et Produits chimiques nécessaires.....	35
II.2.1.Matériaux étudiés.....	35
II.2.2. Cellule électrochimique à trois électrodes.....	36
II. 2.3. Les Produits chimiques.....	37
II. 3. Mode opératoire.....	37
II. 3.1. Préparation des échantillons.....	37
II.3.2. Préparation des solutions.....	37
II.4. Techniques électrochimiques.....	39
II.4.1.Méthode stationnaire : Courbes de polarisation.....	39
II.4.1.1. Principe de la méthode.....	39
II.4.1.2. Cinétique de la réaction de corrosion.....	40
II.4.2. Technique transitoire.....	45
II.4.2.1. Généralités.....	45
II.4.2.2. Principe.....	46
II.4.2.3. Représentations graphiques.....	49
II.4.2.4. Utilisation de schémas électriques équivalents.....	50
II.4.2.5. Interprétation des diagrammes de Nyquist.....	51

II.5. Techniques d'analyses de surface.....	56
II.5.1. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	56
Références .....	58

---

**Chapitre III : étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone et de zinc allié en milieu NaCl par l'acétanilide et le para hydroxy acétanilide**

---

III.1. Introduction .....	60
III.2.1. Etude de l'inhibition de corrosion du zinc par de composés organique.....	60
III.2.2. Nos résultats sur l'étude de l'inhibition de la corrosion du zinc allié par l'acétanilide(AC) et de Para hydroxyl acétanilide (PHA) .....	62
III.2.2. 1. Courbes de polarisation.....	62
III.2.2.2. La spectroscopie d'impédance électrochimique.....	65
III.2.2.3. Isothermes d'adsorptions.....	71
III.2.2.4. L'effet de la température.....	73
III.2.2.5. Etude de la surface par microscopie électronique à balayage (MEB).....	78
III.3.1. Etude de l'inhibition de corrosion de l'acier au carbone par des composées organiques .....	79
III.3.2. Nos résultats sur l'étude de l'inhibition de la corrosion du l'acier au carbone par l'acétanilide(AC) et de Para hydroxyl acétanilide (PHA) .....	83
III.3.2.1. Exploitation des courbes de polarisation.....	83
III.3.2.2. La spectroscopie d'impédance électrochimique.....	86
III.3.2.3. Isothermes d'adsorptions.....	90
III.3.2.4. L'effet de la température.....	92
III.4. Mécanismes d'inhibition.....	95
III.5. Conclusion .....	96
Références bibliographiques .....	98

---

**Chapitre IV : Effet synergique des inhibiteurs sur la corrosion de zinc allié et de l'acier au carbone dans un milieu de NaCl à 3%.**

---

IV.1. Introduction.....	103
IV.2. Définition.....	103
IV.3. Mécanismes d'adsorption de l'effet de synergie.....	103
IV.4. étude de l'effet synergique des inhibiteurs sur la corrosion de zinc .....	104

IV.5. nos résultats sur l'étude de l'effet de synergie entre l'acétanilide et le parahydroxyacétanilide sur la corrosion de zinc allié.....	107
IV. 5. 1. Courbes de polarisation.....	107
IV. 5. 2. Diagrammes d'impédance.....	109
IV.5.3. Etude de la surface du métal par microscopie électronique à balayage (MEB).....	112
IV.6. Etude de l'effet synergique des inhibiteurs sur la corrosion de l'acier au carbone.....	113
IV.7. nos résultats sur l'étude de l'effet synergique entre l'acétanilide et le para hydroxy acétanilide sur la corrosion de l'acier au carbone.....	115
IV.7.1.Courbes de polarisation.....	115
IV.7.2.Diagrammes d'impédance électrochimique.....	117
IV.8. Mécanisme d'inhibition.....	120
IV.9. Conclusion .....	120
Références bibliographiques .....	121
<hr/>	
Conclusion générale et perspectives .....	125

## LISTE DES FIGURES

**Chapitre.I**

<b>Figure I.1.</b> Mécanismes de la corrosion électrochimique .....	06
<b>Figure I.2.</b> Principe de la corrosion généralisée ou uniforme (généralités, exemple pour l'acier au carbone). .....	07
<b>Figure I.3.</b> Principe de la corrosion intergranulaire. ....	07
<b>Figure I.4.</b> Principe de la corrosion par piqûres (généralités, exemple pour un alliage passivé en eau de mer). ....	08
<b>Figure I.5.</b> Principe de la corrosion carverneuse ou par effet de crevasse (exemple pour l'acier au carbone en eau de mer). ....	08
<b>Figure I.6.</b> Principe de la corrosion galvanique (exemple pour l'acier au carbone). ....	09
<b>Figure I.7.</b> Montage typique d'un potentiostat classique.....	11
<b>Figure I.8.</b> Les différents processus se déroulant à l'interface lors de la corrosion d'un métal en milieu liquide.....	15
<b>Figure I.9.</b> Formation des couches barrières (A) cathodiques et (B) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu basique.....	16
<b>Figure I.10.</b> Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.....	18
<b>Figure I.11.</b> Double couche à l'interface métal-solution en présence d'anions chimisorbés...21	

**Chapitre II**

<b>Figure II.1.</b> Le dispositif expérimental utilisé pour le tracé des courbes de polarisation et d'impédance électrochimique.....	36
<b>Figure II.2.</b> La molécule de L'acétanilide.....	38
<b>Figure II.3.</b> La molécule de parahydroxyacétanilide.....	39
<b>Figure. II. 4.</b> Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.....	56
<b>Figure II.5.</b> Représentation de Stern pour des valeurs de surtension de l'ordre de 20 mV autour du potentiel en circuit ouvert.....	43
<b>Figure II.6.</b> Représentation schématique du processus de corrosion régi par le processus un de diffusion pure à la réaction cathodique.....	44
<b>Figure. II.7.</b> Différents processus électrochimiques à l'interface métal/électrolyte.....	46

<b>Figure. II.8.</b> Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.....	47
<b>Figure. II.9 :</b> Schéma d'une fonction de transfert.....	47
<b>Figure II.10.</b> Diagramme de Nyquist correspondant à une interface électrode/solution.....	50
<b>Figure II.11.</b> Diagramme de Bode correspondant à une interface électrode/solution.....	50
<b>Figure. II.12.</b> Circuit de Randles d'une interface électrochimique simple (cas d'une réaction redox avec transfert de charge sans diffusion).....	51
<b>Figure II. 13:</b> Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas d'un processus de transfert de charges et circuit électrique équivalent.....	52
<b>Figure II. 14 :</b> Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas où la diffusion à travers une couche infinie est le processus limitant la corrosion et circuit électrique équivalent.....	53
<b>Figure II. 15.</b> Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, d'une électrode poreuse et circuit électrique équivalent.....	54
<b>Figure II.16.</b> Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, d'une espèce adsorbée à la surface d'une électrode et schéma électrique équivalent.....	54
<b>Figure II.17.</b> Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique d'une électrode de surface hétérogène et circuit électrique équivalent.....	55
<b>Figure. II .18.</b> Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau incident et la surface de l'échantillon.....	56

### Chapitre III

<b>Figure III.1.</b> Les courbes de polarisation de zinc allié dans 3% NaCl en l'absence et en présence de différentes concentrations d'inhibiteurs (a) AC et (b) PHA à 25c °.....	63
<b>Figure III.2.</b> Diagrammes de Nyquist et Bode de zinc allié dans NaCl à 3% pour différentes concentrations d'inhibiteur AC à 25°C. ....	65
<b>Figure III.3.</b> Diagrammes de Nyquist et Bode de zinc allié dans NaCl à 3% pour différentes concentrations d'inhibiteur PHA à 25°C.....	66
<b>Figure III.4.</b> Le circuit équivalent simule les données d'impédance pour le zinc allie sans et avec AC et PHA.....	67
<b>Figure III.5.</b> Variation de l'efficacité inhibitrice d'AC et de PHA en fonction de sa concentration dans NaCl à 3% obtenu par les deux méthodes d'études. ....	70

<b>Figure III.6.</b> Isotherme d'adsorption de Langmuir de zinc allie dans NaCl à 3% en présence des inhibiteurs AC et PHA à 298 K. ....	71
<b>Figure III.7.</b> Isotherme d'adsorption de Temkin de zinc allie dans NaCl à 3% en présence des inhibiteurs AC et PHA à 25 °C.....	72
<b>Figure III.8.</b> Isotherme d'adsorption de Fremkin de zinc allie dans NaCl à 3% en présence des inhibiteurs AC et PHA à 25 °C.....	72
<b>Figure III. 9.</b> Coubes de polarisation obtenus pour le zinc allie dans la solution NaCl3% en absence(a) et en présence des inhibiteurs, 40ppmAC (b) et 80ppmPHA (c) à différentes températures.....	74
<b>Figure III.10.</b> Variation de la densité de courant de corrosion de zinc allie dans NaCl à 3% en absence et en présence de 40ppm AC et 80ppmPHA à déférents températures .....	78
<b>Figure III.11.</b> Diagramme d'Arrhenius (a) et Variation de $\ln i_{corr}/T$ en fonction de l'inverse de la température(b) sans et avec 40ppmAC et 80ppm PHA pour le zinc allie.....	76
<b>Figure III. 12.</b> Micrographie (MEB) de la surface de zinc allie après 24 h d'immersion dans NaCl 3% en absence(a), en présence de 40ppm AC(b) et 80ppm PHA(c) à 25°C.....	79
<b>Figure III.13.</b> Les courbes de polarisation de l'acier au carbone dans 3% NaCl en l'absence et en présence de différentes concentrations d'inhibiteurs AC et PHA à 25°C.....	84
<b>Figure III.14.</b> Diagrammes de Nyquist et Bode de l'acier au carbone dans NaCl à 3% pour différentes concentrations d'inhibiteur AC à 25°C. ....	86
<b>Figure III.15.</b> Diagrammes de Nyquist et de Boode de l'acier au carbone dans NaCl à 3% pour différentes concentrations d'inhibiteur PHA à 25°C.....	87
<b>Figure III.16.</b> Le circuit équivalent simule les données d'impédance pour l'acier au carbone sans et avec AC et PHA.....	89
<b>Figure III.17.</b> Variation de l'efficacité inhibitrice d'AC et de PHA en fonction de sa concentration dans NaCl à 3% obtenu par les deux méthodes d'études.....	89
<b>Figure III.18.</b> Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier au carbone dans NaCl à 3% en présence des inhibiteurs ACet PHA à 298 K.....	91
<b>Figure. III.19.</b> Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier au carbone dans NaCl à 3% en présence des inhibiteurs AC et PHA à 25 °C.....	91
<b>Figure III.20.</b> Isotherme d'adsorption de Fremkin de l'acier au carbone dans NaCl à 3% en présence des inhibiteurs AC et PHA à 25 °C.....	91
<b>Figure III.21.</b> Coubes de polarisation obtenus pour le zinc allie dans la solution NaCl3% en absence (a) et en présence des inhibiteurs, 20ppmAC (b) et 60ppmPHA (c) à différentes températures.....	92

<b>Figure III.22.</b> Diagramme d'Arrhenius (a) et Variation de $\ln i_{corr}/T$ en fonction de l'inverse de la température(b) sans et avec 40ppmAC et 80ppm PHA pour l'acier au carbone.....	94
<b>Figure III.23.</b> Formes mésomères de l'Acétanilide et de parahydroxyacétanilide.....	96
<b>Figure III.24.</b> Mécanisme de réaction de l'acétanilide et de parahydroxyacétanilide sur la surface de zinc allié dans une solution de NaCl à 3%.....	96
<b>Chapitre .IV</b>	
<b>Figure IV.1.</b> Courbes de polarisation de zinc allié pour différents concentration de mélange (AC+PHA) dans une solution de 3% Na Cl à 25°C.....	107
<b>Figure IV.2.</b> Variation de l'efficacité inhibitrice d'AC, de PHA et de leurs synergies en fonction de sa concentration dans NaCl à 3% obtenu par la méthode de polarisation.....	109
<b>Figure IV. 3.</b> Les courbes de Nyquist (a) et Bode (b.1et 2) pour le zinc allié dans un milieu de NaCl à sans (c) et avec différent concentrations de synergies (AC+PHA).....	109
<b>Figure VI.4.</b> Le circuit équivalent simule les données d'impédance pour le zinc allié sans (a) et avec l'inhibiteur (AC + PHA) (b).....	110
<b>Figure VI.5.</b> Comparaison entre l'efficacité inhibitrice des différentes synergies en fonction de sa concentration dans NaCl à 3% obtenu par les deux méthodes d'études.....	112
<b>Figure IV. 6.</b> Micrographie (MEB) de la surface de zinc allié après 24 h d'immersion dans NaCl 3% en absence et en présence de 40ppm AC+ 80ppm PHA à 25°C.....	113
<b>Figure IV.7.</b> Courbes de polarisation de l'acier au Carbone pour différentes concentration de mélanges (AC+PHA) dans une solution de 3% NaCl à 25°C.....	115
<b>Figure IV.8.</b> Courbe de Nyquist (a) et Bode (b) de l'acier au carbone dans une solution de NaCl à 3% sans et avec différents concentrations de mélange (AC+PHA).....	117
<b>Figure IV.9.</b> Le circuit équivalent simule les données d'impédance pour l'acier au carbone sans (a) et avec l'inhibiteur (AC + PHA) (b).....	118
<b>Figure IV.10.</b> Comparaison entre l'efficacité inhibitrice des différentes synergies en fonction de sa concentration sur l'acier au carbone dans NaCl à 3% obtenu par les deux méthodes d'études.....	119
<b>Figure IV.11.</b> Mécanisme d'adsorption des différentes synergies sur la surface de métal dans un milieu de NaCl à3%.....	120

# LISTE DE TABLEAUX

---

## LISTE DES TABLEAUX

### Chapitre I

**Tableau.1.** Facteurs de la corrosion.....10

### Chapitre II

**Tableau.1.** Composition chimique de l'acier au carbone (UNS G10260).....35

**Tableau. II.2.** Composition chimique de zinc allie.....36

### Chapitre III

**Tableau.III. 1 :** Paramètres électrochimiques et efficacités inhibitrices de la corrosion de zinc allie dans 3%NaCl avec et sans inhibiteur AC et PHA à 25°C.....64

**Tableau .III.2.** Paramètres électrochimiques d'impédance dans une solution de NaCl à 3% en l'absence et en présence des inhibiteurs AC et PHA à 25 ° c.....69

**Tableau .III.3.**valeurs des  $R^2$  pour les déférentes isothermes.....72

**Tableau.III. 4.** Paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de polarisation de zinc allie dans NaCl à 3% avant et après addition de 40ppm AC et 80ppmPHA à différentes températures.....75

**Tableau.III. 5.** Paramètres d'activation  $E_a$ ,  $\Delta H_a^0$  et  $\Delta S_a^0$  du processus de corrosion de zinc allie dans NaCl à3% en absence et présence des 40ppmAC et80ppm PHA.....77

**Tableau III. 6.** Inhibiteurs les plus utilisés pour la protection des métaux ferreux.....80

**Table.III.7.** Paramètres électrochimiques et efficacités inhibitrices de la corrosion de l'acier au carbone dans 3%NaCl avec et sans inhibiteur AC et PHA à 25°C.....85

**Tableau .III. 8.** Paramètres électrochimiques d'impédance de l'acier au carbone dans une solution de NaCl à 3% en l'absence et en présence des inhibiteurs AC et PHA à 25 ° C.....88

**Tableau .III.9.** Valeurs des  $R^2$  pour les déférentes isothermes  
.....92

**Tableau .III. 10.** Paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de polarisation de l'acier au carbone dans NaCl à 3% avant et après addition de 20ppm AC et 60ppmPHA à différentes températures.....93

**Tableau.III. 11.** Paramètres d'activation.  $E_a$ ,  $\Delta H_a^0$  et  $\Delta S_a^0$  du processus de corrosion de l'acier au carbone dans NaCl à3% en absence et présence des 20ppmAC et 60ppm PHA.....95

## LISTE DE TABLEAUX

---

### Chapitre .IV

<b>Tableau .IV.1.</b> Paramètres électrochimiques dérivés des courbes de polarisation pour le zinc allié dans un milieu de NaCl à 3% en absence et en présence de différentes synergies (AC + PHA) à 25 °C.....	108
<b>Tableau .IV.2.</b> Les paramètres électrochimiques d'EIS pour le zinc allié dans une solution de NaCl 3% sans et avec différentes concentrations de synergies (AC + PHA).....	111
<b>Tableau .IV.3.</b> Paramètres électrochimiques dérivés des courbes de polarisation pour l'acier au carbone dans un milieu de NaCl à 3% en absence et en présence de différents mélanges (AC + PHA) à 25 °C.....	116
<b>Tableau .IV.4.</b> Les paramètres électrochimiques d'EIS pour l'acier au carbone dans une solution de NaCl 3% sans et avec différentes concentrations de synergies (AC + PHA).....	118

## *Liste des symboles*

<b>Symboles</b>	<b>Signification</b>	<b>Unités</b>
$i_{corr}$	la densité de courant de corrosion sans inhibiteur	$\mu\text{A.cm}^{-2}$
$i_{corr}(inh)$	la densité de courant de corrosion avec inhibiteur	$\mu\text{A.cm}^{-2}$
$E_{corr}$	potentiel de corrosion	mV / ECS
$E(\%)$	l'efficacité inhibitrice	(%)
$B_a$	la branche anodique	$\text{mV.dec}^{-1}$
$B_c$	la branche cathodique	$\text{mV.dec}^{-1}$
$C$	La concentration	ppm
$Z_r$	partie réelle de l'impédance	$\Omega.\text{cm}^2$
$Z_i$	partie imaginaire de l'impédance	$\Omega.\text{cm}^2$
$R_{ct}$	la résistance de transfert de charge	$\Omega.\text{cm}^2$
$R_f$	la résistance du film	$\Omega.\text{cm}^2$
CPE	Un élément à phase constante du film inhibiteur	$\mu\text{F/cm}^2$
$R^2$	Coefficient de corrélation	-
$\theta$	le taux de recouvrement	-
Cdl	capacité de double couche	$\mu\text{F/cm}^2$
$\Delta G^{\circ}_{ads}$	l'énergie libre standard d'adsorption	$\text{kJ mol}^{-1}$
$A$	constante d'Arrhenius	-
$E_a$	énergie d'activation	$\text{kJ mol}^{-1}$
$R$	constante des gaz parfaits	$\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
$T$	Température absolue	<b>K</b>
$h$	Constante de Planck	-
$N$	Nombre d'Avogadro	-
$\Delta H_a^{\circ}$	Enthalpie d'activation	$\text{kJ mol}^{-1}$
$\Delta S_a^{\circ}$	Entropie d'activation	$\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
$s$	Facteur de synergie	-

## *Liste des abréviations*

**AC** : acétanilide

**PHA** : parahydroxy acétanilide

**NaCl** : Chlorure de sodium

**Ppm** : Partie par million

**ECS** : Electrode au Calomel Saturé

**SIE** : Spectroscopie d'impédance électrochimique

**MEB** : Analyse par microscopie électronique à balayage

**E<sub>ai</sub>** : l'énergie d'activation en présence d'inhibiteur

**E<sub>a</sub>** : l'énergie d'activation en absence d'inhibiteur

# ***INTRODUCTION GENERALE***

## Introduction générale

La corrosion traduit la réactivité de la plupart des matériaux industriels vis-à-vis des environnements au contact desquels ils sont placés au cours de leur emploi. On estime qu'elle détruit un quart de la production annuelle mondiale d'acier, ce qui représente environ 150 millions de tonnes par an ou encore 5 tonnes par seconde [1,2].

Les installations et les équipements industriels susceptibles de se corroder peuvent être conçus et réalisés en tenant compte des traitements anticorrosion disponibles [3]. Différents traitements sont déjà connus et applicables à des installations existantes. Cependant, l'utilisation de plusieurs métaux différents (ferreux et non ferreux) et l'interdiction d'inhibiteurs toxiques (chromates, nitrites, etc.) compliquent la mise en œuvre de traitements anticorrosion efficaces et justifient donc la recherche de nouveaux moyens de protection [4,5].

Parmi les méthodes les plus économiques et les plus pratiques qui sont utilisés pour la lutte contre la corrosion dans un environnement agressif qui est l'utilisation des inhibiteurs [6]. Ils peuvent être des substances inorganiques ou organiques. Les inhibiteurs inorganiques doivent facilement oxyder le métal pour former un film protecteur qui limite le contact entre le métal et l'environnement corrosif et par conséquent la vitesse de dissolution du métal dans la solution. Alors que les inhibiteurs organiques possèdent des caractéristiques telles que les hétéroatomes, les doubles liaisons, les grandes surfaces, les centres actifs ....etc. Ces inhibiteurs agissent sur la surface métallique par un processus d'adsorption, cette adsorption s'expliquant par la formation d'une couche entre l'inhibiteur et l'environnement corrosif. En effet, l'efficacité de ces composés en tant qu'inhibiteur performant dépend principalement de sa capacité à être adsorbé sur la surface métallique [7,8].

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'effet anti corrosion de nouveaux composés organiques qui sont l'acétanilide et le para hydroxyacétanilide pour contrôler la corrosion du zinc allié et de l'acier au carbone dans une solution de NaCl à 3% naturellement aérée et stagnante à l'aide des techniques électrochimiques (courbes de polarisation et spectroscopie d'impédance) et par des techniques de caractérisations tel que la microscopie électronique à balayage (MEB).

– Le premier chapitre est consacré à une étude théorique qui comprend des généralités sur la corrosion des métaux et les notions essentielles de protections par des inhibiteurs de corrosion.

– Le deuxième chapitre présente les techniques électrochimiques et les méthodes de caractérisation mises en œuvre ainsi que les conditions expérimentales adoptées.

– Le troisième chapitre étudie l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone et de zinc allié en milieu NaCl 3% par l'acétanilide et le para hydroxyacétanilide. Cette étude comprend :

➤ La première partie, étudie un aperçu bibliographique sur l'inhibition de corrosion du zinc par des composées organiques et nos résultats sur l'effet de l'acétanilide et de Para hydroxy acétanilide sur l'inhibition de corrosion de ce métal.

➤ La deuxième partie, étudie un aperçu bibliographique sur l'inhibition de corrosion de l'acier au carbone et nos résultats sur L'effet de l'acétanilide et le para hydroxyacétanilide pour la protection contre la corrosion de ce métal dans un milieu à 3% de NaCl.

La vitesse de corrosion et l'efficacité d'inhibition de la corrosion ont été calculées en utilisant différentes concentrations des inhibiteurs. Les données d'impédance expérimentales ont été ajustées à des valeurs théoriques selon des modèles de circuits équivalents permettant de comprendre le mécanisme d'inhibition de la corrosion et la suggestion du modèle approprié qui explique le comportement électrochimique de l'interface métal / solution dans différentes conditions.

La mise en évidence du processus d'adsorption pour expliquer les interactions métal-inhibiteurs. L'analyse et la caractérisation de la surface métallique traitée par microscopie électronique de balayage (MEB).

– Le quatrième chapitre, s'intéresse à l'effet synergique entre l'acétanilide et le para hydroxyacétanilide sur la corrosion de l'acier au carbone et de zinc allié dans un milieu de NaCl à 3%. Cette étude comprend :

➤ La première partie, étudie un aperçu bibliographique sur l'effet synergique des inhibiteurs sur la corrosion de zinc et nos résultats sur l'effet de synergie entre l'acétanilide et le parahydroxyacétanilide sur la corrosion de zinc allié dans le milieu Na Cl à 3%.

La deuxième partie, étudie un aperçu bibliographie sur l'effet synergique des inhibiteurs sur la corrosion de l'acier au carbone et nos résultats sur l'effet de synergie entre l'acétanilide et le parahydroxyacétanilide sur la corrosion de l'acier au carbone(UNS G10260) dans le milieu Na Cl à 3%.

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

### Références bibliographiques

- [1] Chung. S.C, Lin. A.S, Chang. J.R,Shih. H.C. (2000), “EXAFS study of atmospheric corrosion products on zinc at the initial stage”. Corrosion Science .Vol 42, pp.1599–1610.
- [2] Nady. H. (2016).”Tricine [N (Tri(hydroxymethyl)methyl)glycine] – A novel green inhibitor for the corrosion inhibition of zinc in neutral aerated sodium chloride solution”. Egyptian Journal of Petroleum. Vol 26, pp. 905-913.
- [3] M.Mouanga, P.Berçot, J.Y.Rauch “Comparison of corrosion behaviour of zinc in NaCl and in NaOH solutions. Part I: Corrosion layer characterization”. Corrosion Science. Vol 52, pp. 3984–3992.
- [4] Lindstro”m. R, Svensson J.E, Johansson. L.G. (2002), “The influence of salt deposits on the atmospheric corrosion of zinc, the important role of the sodium ion”. Journal of the Electrochemical Society. Vol 149, pp. B57-B64.
- [5] Falk. T. (1998). “The Influence of CO<sub>2</sub> and NaCl on the Atmospheric Corrosion of Zinc: A Laboratory Study”. Journal of the Electrochemical Society. Vol.145 (9), pp. 2993–2999.
- [6] Muller.B, Kubitzk.G, Kinet.G. (1998), “Aromatic 2- Hydroxy- Oximes as corrosion inhibitors for aluminium and zinc pigments”. Corrosion Science, Vol 40, pp. 1469-1477.
- [7] Benchikh. A, Atout. R, Makhloufi. L, Benhaddad. L, Saidani. B. (2009). “Soluble conducting poly(aniline-co-orthotoluidine) copolymer as corrosion inhibitor for carbon steel in 3% NaCl solution”.Desalination. Vol 249, pp.466–474.
- [8] Luo. H, Guan. Y.C, Han. K.N. (1998). “Corrosion Inhibition of a Mild Steel by Aniline and Alkylamines in Acidic Solutions” Corrosion science. Vol 54, pp. 721.

***CHAPITRE I***  
***CORROSION ET PROTECTION PAR***  
***LES INHIBITEURS***

## I.1.Introduction

La corrosion des métaux est un phénomène naturel et courant qui concerne la majorité des métaux. Ce phénomène est lié à la sécurité et la durabilité des objets, des véhicules, des infrastructures des habitations mais aussi des personnes, sans oublier la sécurité sanitaire (les produits de corrosion des contenants sont une source potentielle de contamination d'aliments en conserve, et de risque critique dans le domaine de la sûreté nucléaire ou de la sécurité maritime). L'intérêt économique et la complexité du phénomène de corrosion exigent l'acquisition de profondes connaissances théoriques et pratiques sur la corrosion des métaux.

## I.2. Définition

Le terme corrosion provient du latin *corrodere*, qui signifie ronger, attaquer. La corrosion, au sens large, peut s'exprimer comme la détérioration d'un matériau par le milieu dans lequel il se trouve. Elle résulte d'interactions physico chimiques entre le matériau métallique et son environnement, entraînant des modifications des propriétés du métal souvent accompagnées d'une dégradation fonctionnelle de ce dernier (altération de ses propriétés mécaniques, électriques, optiques, esthétiques, etc.). Observé depuis toujours, ce phénomène n'est étudié scientifiquement que depuis 1830 [1].

Il faut donc tenir en compte dans le phénomène de la corrosion la nature et la composition du matériau, l'environnement et ses caractéristiques chimiques, sa température..... etc. [2]. L'ensemble de ces paramètres conditionnent le type et la vitesse de corrosion. Qui interviennent non pas individuellement, mais en relation plus ou moins complexe les uns avec les autres. De ce fait, la corrosion a donné et donne toujours lieu à de nombreuses études car les phénomènes de corrosion rencontrés quotidiennement sont complexes et souvent spécifiques. C'est un phénomène naturel qui tend à faire retourner les métaux et alliages vers leur état original d'oxyde, de sulfure, de carbonate ou de tout autre sel plus stables dans le milieu ambiant [3].

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

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



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

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

### I.3. La corrosion électrochimique

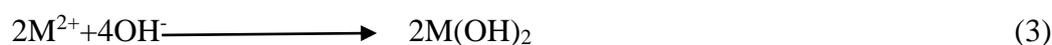
Elle se produit lorsqu'il existe une hétérogénéité dans le métal ou dans le réactif. Il y a donc formation d'une pile et passage d'un courant de l'anode vers la cathode dans le réactif. L'anode est attaquée [4].

Les différents mécanismes, liés à la géométrie et aux propriétés physico-chimiques relatives des matériaux, sont fortement influencés par le milieu environnant [5].

La corrosion électrochimique comprend deux demi-réactions ; une réaction d'oxydation à l'anode et une réaction de réduction à la cathode. Pour un métal M dans l'eau avec un pH proche de 7, ces demi-réactions de corrosion peuvent être représentées à l'anode et à la cathode par les réactions (1) et (2) :



Ces demi-réactions se produisent au départ sur des anodes et cathodes microscopiques, celles-ci pouvant se développer dans le temps jusqu'à une échelle macroscopique. Les produits issus des demi-réactions (1) et (2) réagissent dans l'électrolyte pour former des produits de corrosion, qui peuvent précipiter sur la surface, e.g. réaction (3).



La figure I.1 présente un schéma explicatif des demi-réactions, de différents flux de matière et de charge mises en jeu lors de la corrosion. Quatre éléments sont nécessaires au mécanisme de corrosion électrochimique : une anode, une cathode, un environnement permettant le mouvement des ions (électrolyte) et enfin, une connexion électrique entre l'anode et la cathode qui permet la circulation des électrons [6]. Si l'un de ces composants est manquant ou désactivé, le processus de corrosion s'arrête. De toute évidence, la maîtrise de ces éléments est fondamentale pour contrôler la corrosion.

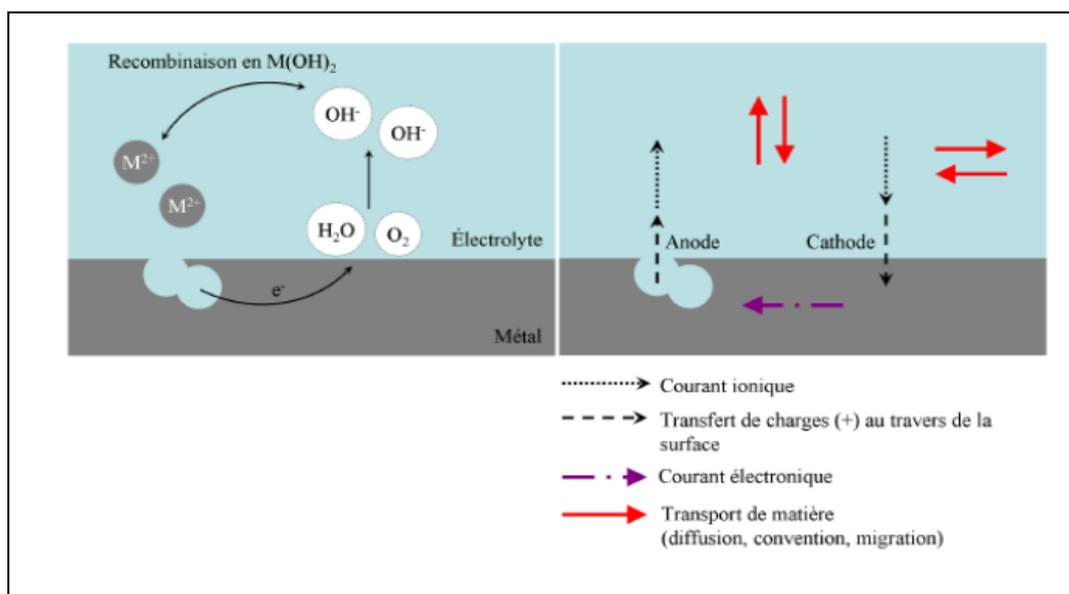


Figure I.1. Mécanismes de la corrosion électrochimique [7].

## I.4. Cinétique électrochimique

### I.4.1. La vitesse de corrosion

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

$$V = \frac{i}{nF} \quad (1)$$

Avec :

$V$  : la vitesse de réaction ( $\text{mol} / \text{s} \cdot \text{m}^2$ )

$i$  : la densité de courant de transfert de charges ( $\text{A} / \text{m}^2$ ).

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

$F$  : Constante de Faraday ( $96500 \text{ C} / \text{mol}$ ).

### I.4.2. L'intensité du courant de corrosion $I_{\text{corr}}$

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

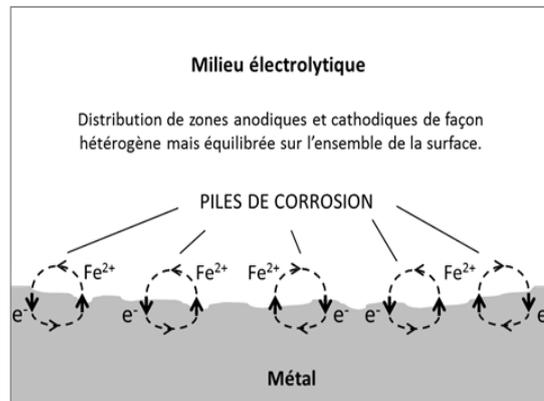
## I.5. Morphologies de la corrosion

La corrosion peut se développer de cinq façons principales :

### I.5. 1. Corrosion uniforme

Est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface. [8]

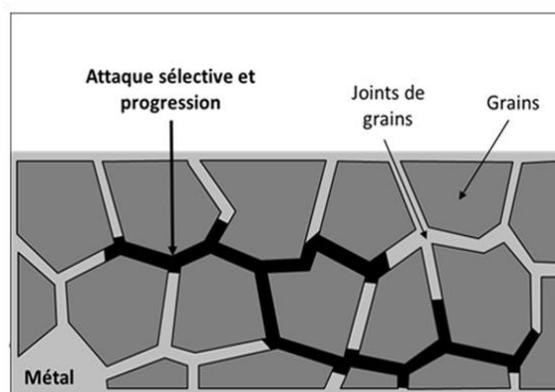
L'acier, par exemple, se corrode à une vitesse relativement uniforme dans l'eau de mer [9].



**Figure I. 2.** Principe de la corrosion généralisée ou uniforme (généralités, exemple pour l'acier au carbone).

### I.5.2. Corrosion intergranulaire

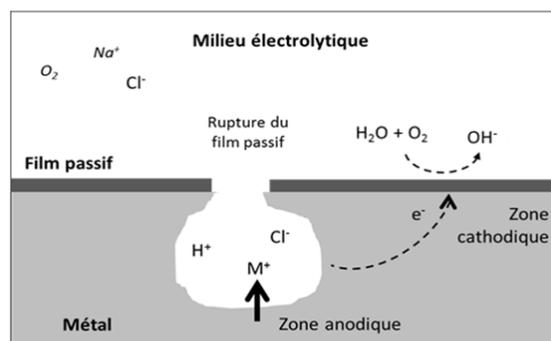
Elle se manifeste aux joints de grains. Elle est due en général à la précipitation d'une phase ou à la formation préférentielle d'un produit de corrosion aux joints de grains [8].



**Figure I.3.** Principe de la corrosion intergranulaire.

### I.5.3. Corrosion par piqûres

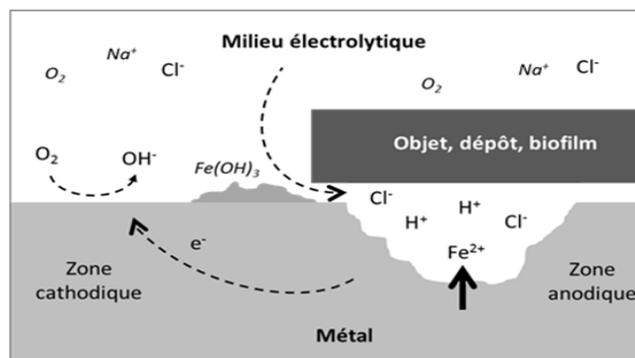
Elle est produite par certains anions, notamment les halogénures et plus particulièrement les chlorures, sur des métaux protégés par des films d'oxyde très minces. [8].



**Figure I.4.** Principe de la corrosion par piqûres (généralités, exemple pour un alliage passivé en eau de mer).

#### I.5.4. Corrosion par caverneuse

La corrosion localisée peut se produire à l'intérieur de zones confinées créées par la conception de la pièce ou par les conditions d'utilisation, le mécanisme de la corrosion caverneuse est relativement complexe. L'étape d'initiation est la formation d'une pile d'aération différentielle entre la zone confinée et la zone externe polarisée cathodiquement, figure (I.5).



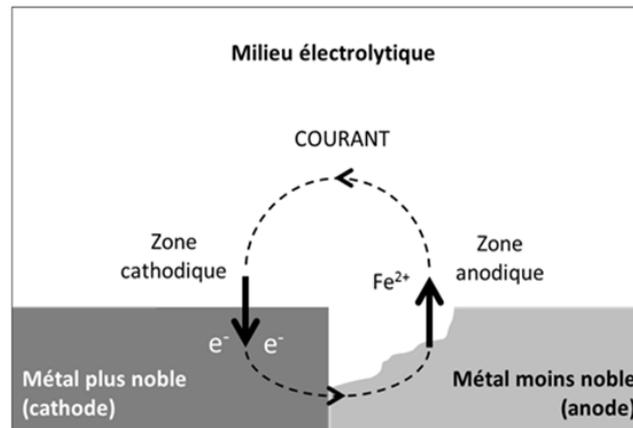
**Figure I.5.** Principe de la corrosion caverneuse ou par effet de crevasse (exemple pour l'acier au carbone en eau de mer).

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

- Consommation d'oxygène.
- Précipitation d'hydroxydes.
- Migration d'anions et particulièrement d'anions mobiles du type chlorure.
- Acidification. [10]

### I.5.5. La corrosion galvanique :(appelée aussi corrosion bimétallique)

L'appellation " Corrosion galvanique " prête à confusion puisque toute corrosion électrochimique est galvanique. Elle introduit les notions d'anode et de cathode et la différence de potentiel entre chacune ainsi que le courant de corrosion, figure I.6.



**Figure I.6:** Principe de la corrosion galvanique (exemple pour l'acier au carbone).

Le métal le plus négatif (le moins noble) se trouve donc polarisé positivement et le métal le plus positif est polarisé négativement. Dans la très grande majorité des cas, cette configuration correspond à une augmentation de la vitesse de corrosion du métal le plus corrodable (le plus négatif) et à une diminution de la vitesse de corrosion du métal le moins corrodable (le plus positif). Elle est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux différents; la dégradation du métal le moins résistant s'intensifie [11].

## I.6. Facteurs de la corrosion

Les phénomènes de corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs qui peuvent être classés en quatre groupes principaux comme le montre le tableau I.1 :

Tableau I.1. Facteurs de la corrosion [8].

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

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

### I.7.1. Méthodes non électrochimiques

Parmi les méthodes non électrochimiques, on distingue :

- a) Examen visuel et microscopique.
- b) Méthode pondéral, par perte de masse :

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

$$T = \frac{\Delta m}{S \cdot t} \cdot 365 \quad (2)$$

$T$  : Taux de corrosion d'un échantillon en (g/cm<sup>2</sup>.an).

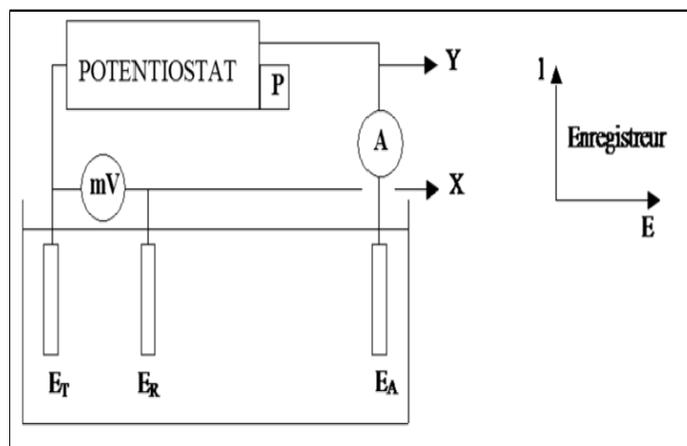
$S$  : Surface soumise au test en (cm<sup>2</sup>).

$t$  : Temps de l'expérience en (jours).

$\Delta m$  : différence de masse en (g).  $\Delta m = m_i - m_f$  ( $i$  : avant le test,  $f$  : après le test).

### I.7.2. Méthodes électrochimiques

La méthode la plus utilisée pour le phénomène de corrosion électrochimique est la méthode du potentiostat Figure I.7.



**Figure I.7** Montage typique d'un potentiostat classique.

On plonge dans l'électrolyte l'échantillon (ET), l'électrode de référence (ER) et l'électrode auxiliaire (EA). Ces derniers sont connectés à un potentiostat qui assure le maintien d'une différence de potentiel fixe entre l'électrode de travail et celle de référence. L'électrode de référence : on utilise généralement des électrodes au calomel (Hg/Hg Cl dans du KCl saturé). L'électrode auxiliaire est conçue de matériau inerte tel que le graphite ou le platine. Les courbes potentiel-intensité sont tracées de la manière suivante :

On fait varier le potentiel appliqué au métal à l'aide du potentiostat et pour chaque valeur de potentiel on enregistre l'intensité de courant qui circule entre le métal et la contre électrode en platine.

## I.8. protection contre la corrosion par les inhibiteurs

### I.8.1 Définition

Un inhibiteur de corrosion est « une substance chimique qui, ajoutée à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu » [12].

### I.8.2 Conditions d'utilisation

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

- Soit comme protection permanente : l'inhibiteur permet alors l'utilisation de matériaux métalliques (ferreux non alliés, par exemple) dans des conditions satisfaisantes de résistance à la corrosion ; une surveillance de l'installation s'impose [13] ;

- Soit comme protection temporaire pendant une période où la pièce ou l'installation est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage). Dans ce cas, le contrôle du système est à priori plus simple, la prévision du comportement de l'inhibiteur dans le temps étant plus facile à réaliser.

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

### **I.8.3. Fonctions essentielles**

En dehors de tout mécanisme d'action, un inhibiteur de corrosion doit vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales:

- diminuer la vitesse de corrosion d'un métal, sans modifier les caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique (par exemple, risque de fragilisation par l'hydrogène en milieu acide) ;
- Être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants ;
- Être efficace à faible concentration ;
- Être compatible avec les normes de non-toxicité ;
- Être peu onéreux pour espérer déboucher sur des valorisations industrielles.

### **I.8.4. Utilisations industrielles courantes**

Les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application :

- Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, etc.) ;
- L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport.
- L'industrie des peintures sur métaux où les inhibiteurs sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux.

### **I.8.5. Classes des inhibiteurs**

Il existe plusieurs possibilités de classement des inhibiteurs, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières [14, 15].

- Soit à partir de la nature des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux) ;

- Soit à partir de leur mécanisme d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes) ;
- Soit à partir de leurs mécanismes d'interface et principes d'action (adsorption à la surface du métal et/ou formation d'un film protecteur).
- Soit à partir du domaine d'application.

### **I.8.5.1 Classement selon la nature de l'inhibiteur**

#### **a. Les inhibiteurs organiques**

Les molécules organiques sont destinées à un développement plus que certain en tant qu'inhibiteurs de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celle des inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement.

L'action inhibitrice de ces composés organiques est liée à la formation (par adsorption) d'une barrière plus ou moins continue, mais d'épaisseur finie, qui empêche l'accès de la solution au métal.

Les composés organiques utilisés comme inhibiteurs doivent posséder au moins un hétéroatome servant de centre actif pour leur fixation sur le métal tel que l'azote (amines, amides, imidazolines, triazoles...), l'oxygène (alcools acétyléniques, carboxylates, oxadiazoles...), le soufre (dérivé de la thiourée, mercaptans, sulfoxydes, thiazoles...) ou le phosphore (phosphonates). L'une des limitations dans l'utilisation de ces produits peut être l'élévation de la température, les molécules organiques étant souvent instables à haute température. La molécule se lie à la surface par son groupement fonctionnel, alors que sa partie non polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active (figure. I.8). Parmi les autres paramètres structuraux pouvant influencer l'efficacité des inhibiteurs, on peut citer :

- L'aire moléculaire de l'inhibiteur projetée sur la surface métallique. Cette projection dépend des différentes possibilités d'arrangement des ions organiques ou des molécules à l'interface métal / solution [16] ;
- L'influence exercée par le poids moléculaire [17].
- L'importance de la configuration moléculaire, descripteurs de la molécule, à savoir l'énergie HOMO, l'énergie LUMO et moment dipolaire  $\mu$ ...) [18].
- L'influence de la nature de substituant [19].

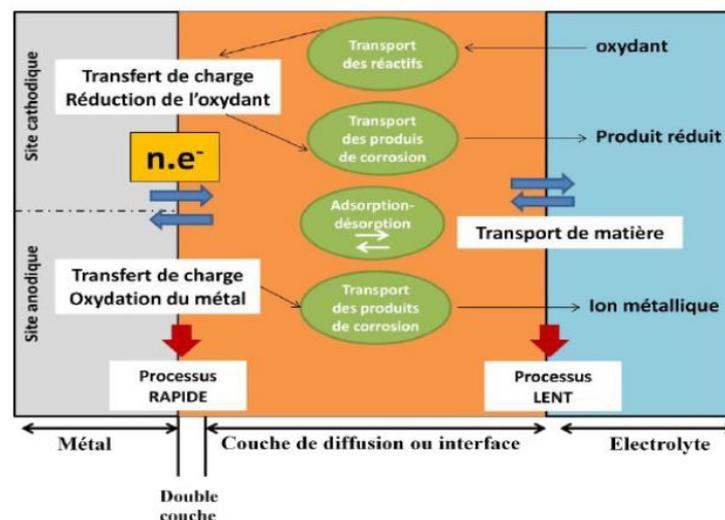
## b. Les Inhibiteurs minéraux

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont souvent leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions et cations). Les cations inhibiteurs sont essentiellement  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle ( $\text{OH}^-$ ). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type  $\text{XO}_4^{n-}$  tels que les chromates, les molybdates, les phosphates, les silicates, ...etc.

Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement. Cependant, de nouveaux complexes organiques de chrome III et d'autres cations ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zr}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  ....) efficaces contre la corrosion et non toxiques ont été développés [20].

### I.8.5.2 Classement selon le mécanisme d'action

Il n'existe pas de mode d'action unique des inhibiteurs de corrosion. Toutefois, et quel que soit le mécanisme exact pour lequel chaque inhibiteur agit dans les conditions dans lesquelles il est placé, il existe un certain nombre de considérations de base valables pour tous les inhibiteurs.

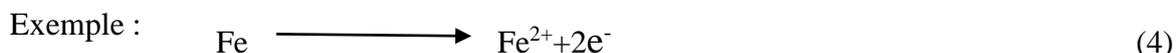


**Figure I.8.** Les différents processus se déroulant à l'interface lors de la corrosion d'un métal en milieu liquide.

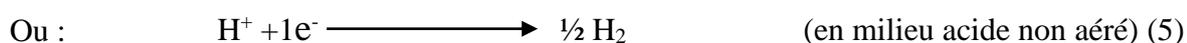
### a. Mécanisme d'action électrochimique

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

- Une réaction anodique de dissolution du métal (réaction d'oxydation) (équation.1).



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



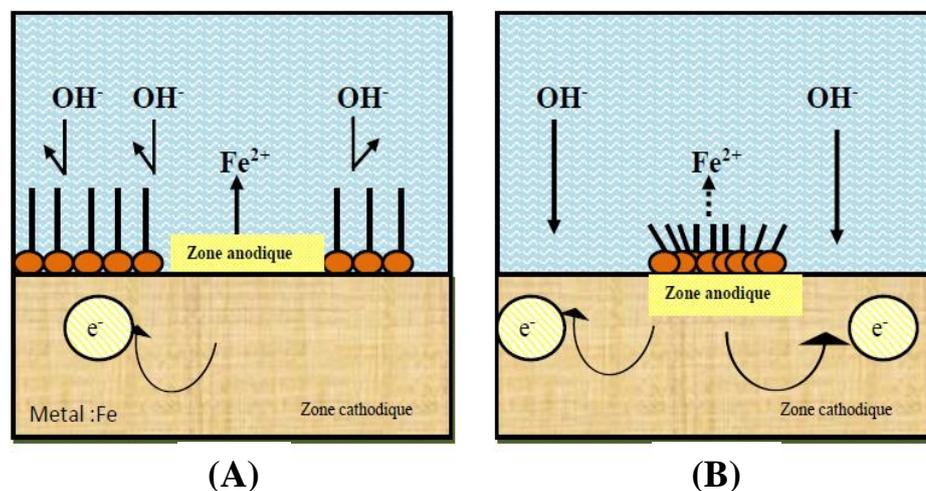
Le rôle de l'inhibiteur sera nécessairement de diminuer la vitesse de l'une des deux réactions et dans certains cas les deux à la fois. Si l'inhibiteur ralentit la réaction d'oxydation en bloquant les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal), il est appelé inhibiteur anodique.

De la même façon, si l'inhibiteur ralentit la réaction de réduction en bloquant les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène dissous en milieu aéré ou siège de la réduction du proton  $\text{H}^+$  en milieu acide), il est appelé inhibiteur cathodique. En effet, dans la pratique, la réduction du dioxygène dissous existe en milieu aéré quel que soit le pH. Mais, en milieu acide, la réduction du proton est prépondérante et on néglige souvent la réaction du dioxygène dissous. Les inhibiteurs mixtes agissent à la fois pour diminuer la vitesse de la réaction anodique et celle de la réaction cathodique (figure I.9) [21].

On peut concevoir l'action de l'inhibiteur comme :

- L'interposition d'une barrière entre le métal et le milieu corrosif. Dans le cas des milieux acides, le rôle de l'adsorption du composé sur la surface sera primordial ;
- Le renforcement d'une barrière préexistante : en général la couche d'oxyde ou d'hydroxyde formée naturellement en milieu neutre ou alcalin. Ce renforcement pourra consister en une extension de l'oxyde à la surface, ou en la précipitation de sels aux endroits faibles de l'oxyde : ces sels étant des produits de corrosion (réactions avec les cations métalliques).

- La formation d'une barrière par interaction entre l'inhibiteur et une ou plusieurs espèces du milieu corrosif : ce type de mécanisme étant également spécifique des milieux neutres ou alcalins.



**Figure I. 9.** Formation des couches barrières (A) cathodiques et (B) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu basique.

Il apparaît clairement, en considérant ces notions générales, que le mécanisme d'action d'un inhibiteur peut être considéré sous deux aspects : un aspect « mécanisme » (intervention dans les processus fondamentaux de la corrosion) et un aspect « morphologie » (intervention de la molécule d'inhibiteur dans la structure interfaciale).

## b. Mécanismes d'action interfaciale

Selon le mode de fixation sur la surface métallique, on distingue deux types d'inhibiteurs : les inhibiteurs d'adsorption ou "d'interface" et les inhibiteurs dits "d'interphase". Les premiers sont plutôt observés en milieu acide et agissent en formant des films mono ou bidimensionnels des molécules par adsorption à la surface du métal alors que les seconds sont spécifiques des milieux neutres ou alcalins et forment des films tridimensionnels qui intègrent les produits de dissolution du substrat [20].

### I.8.6.Type d'adsorption :

L'adsorption des composés organiques peut être décrite par deux principaux types d'interaction à savoir l'adsorption physique et la chemisorption. 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. [22].

### **a. Adsorption physique**

L'adsorption physique est due aux forces de Van Der Waals ou aux forces électrostatiques existant entre la charge ionique ou les dipôles de l'espèce inhibitrice et la surface du métal électriquement chargée. [23]. La charge du métal est définie par la position du potentiel de corrosion de ce métal par rapport à son potentiel de charge nulle ( $E_0$ ) [24] Lorsque le potentiel de corrosion de ce métal a une valeur inférieure à  $E_0$ , l'adsorption des cations est favorisée ; au contraire, les anions sont adsorbés quand le potentiel de corrosion du métal se trouve dans la région de potentiel positif par rapport à  $E_0$ .

### **b. Adsorption chimique**

L'adsorption chimique est un mécanisme plus fréquent que le mécanisme de physisorption et conduit à une efficacité de l'inhibiteur plus importante. Il fait intervenir un transfert électronique entre les orbitales du métal et la molécule inhibitrice, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques stables [25].

La chimisorption est un phénomène irréversible et spécifique pour chaque métal. C'est un processus rapide, dépendant de la température et caractérisé par une grande énergie d'activation.

Le transfert électronique est favorisé par la présence d'électrons libres comme ceux que l'on trouve dans les anions, dans les molécules neutres contenant une paire d'électrons libres ou dans les systèmes d'électrons  $\pi$  [33]. Associés à des doubles ou triples liaisons ou à des cycles aromatiques. La présence d'une liaison insaturée peut être très favorable à l'efficacité inhibitrice d'une molécule organique en milieu acide, puisque celle-ci peut alors s'adsorber indifféremment sur une surface chargée positivement (électrons  $\pi$ ) ou négativement (cation).

La tendance à une forte adsorption augmente quand les électrons sont moins liés à l'atome donneur ; en effet plus les atomes fonctionnels ont tendance à former des liaisons avec le métal en donnant facilement des électrons, plus les inhibiteurs sont efficaces.

## **I.8.7. Structure moléculaire des inhibiteurs**

Les molécules organiques utilisées comme inhibiteurs, contiennent une partie non polaire, hydrophobe et relativement volumineuse, constituée principalement d'atomes de

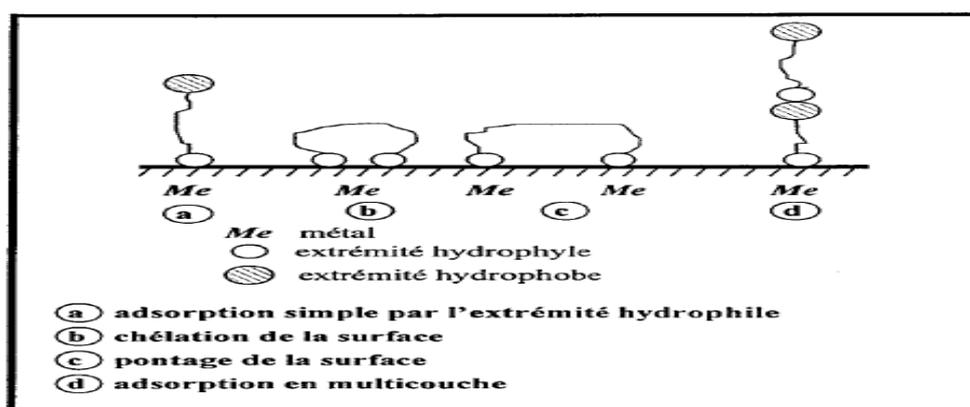
carbone et d'hydrogène, et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels, tels que  $-NH_2$  (amine),  $-SH$  (mercapto),  $-OH$  (hydroxyle),  $-PO_3^{-2}$  (phosphate) ...

La molécule se lie à la surface par son groupe fonctionnel, alors que sa partie non polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active (Fig. 10).

Notons que les chélates peuvent être formés à la surface du métal lorsque le composé organique contient plus d'un groupement fonctionnel, pouvant chacun former des liaisons avec les atomes du métal (chélation ou pontage: cf. Fig. 10) [26].

Parmi les autres paramètres structuraux pouvant influencer l'efficacité des inhibiteurs, on peut citer:

- l'aire moléculaire de l'inhibiteur projetée sur la surface métallique. Cette projection dépend des différentes possibilités d'arrangement des ions organiques ou des molécules à l'interface métal/ solution [27],
- l'influence exercée par le poids moléculaire [28],
- l'importance de la configuration moléculaire [29].



**Fig. 10.** Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.

### I.8.8. Influence de la densité électronique

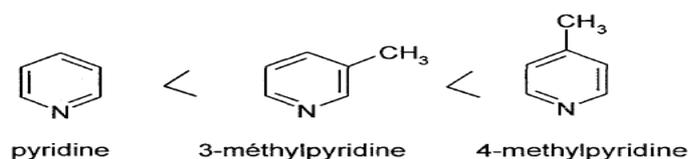
Plus les atomes fonctionnels ont tendance à former des liaisons avec le métal en donnant des électrons, plus les inhibiteurs sont efficaces. Pour une série de molécules organiques qui ne diffèrent que par leurs atomes fonctionnels, l'adsorption et donc l'efficacité de l'inhibition augmente avec la diminution de l'électronégativité de ces atomes fonctionnels.

L'efficacité de l'inhibition augmente dans l'ordre suivant [30, 31]:



La structure moléculaire de la partie non polaire peut également influencer la capacité des atomes fonctionnels à donner des électrons. En fixant, par exemple, sur la position 3 ou 4 d'une molécule de pyridine, des groupes méthyles,  $-CH_3$ , on augmente la densité des électrons sur l'azote, facilitant ainsi une liaison avec le métal. En effet, le groupe méthyle donne les électrons (effet inductif).

Le pouvoir inhibiteur des dérivés de la pyridine augmente donc dans l'ordre suivant [32]:



En revanche, si l'on remplace dans les molécules ci-dessus les groupements méthyles par des substituants mésomères qui attirent les électrons, tels que  $-Cl$ , le rendement d'inhibition diminue. Une relation quantitative a été proposée par Donahue et Nobe [33] Reliant l'efficacité inhibitrice et la constante de Hammett qui est une mesure de l'aptitude d'un substituant à augmenter ou à diminuer la densité électronique sur un site donné à partir d'une structure cyclique.

Les composés organiques insaturés (à double ou triple liaison) sont porteurs d'électrons capables de créer des liaisons avec les atomes métalliques. Ces liaisons se feront préférentiellement avec une surface métallique chargée positivement. La présence d'une liaison insaturée peut donc être très favorable à l'efficacité inhibitrice d'une molécule organique en milieu acide, puisque celle-ci peut alors s'adsorber indifféremment sur une surface chargée positivement (électrons  $n$ ) ou négativement (cation).

Souvent, d'autres facteurs, et plus particulièrement des effets stériques, influencent l'adsorption des molécules organiques. Il n'existe alors pas de corrélation simple entre la densité électronique sur l'atome fonctionnel et l'efficacité inhibitrice.

### **I.8.9. Influence de la concentration sur l'effet inhibiteur**

Les lois de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur peuvent souvent être représentées par l'une des trois isothermes classiques suivantes: Langmuir, Frumkin et Temkin.

### a. Isotherme de 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 [15]. La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration en inhibiteur  $C_{inh}$  et à la fraction de sites d'adsorption non occupée  $(1-\theta)$ , sachant que  $\theta$  représente la fraction de sites occupés par l'inhibiteur.

$$V_{ads} = K_{ads}(1-\theta)C_{inh} \quad (3)$$

Inversement, la vitesse de désorption est proportionnelle à la fraction de sites occupés par les particules adsorbées:

$$V_{des} = K_{des}\theta \quad (4)$$

A l'équilibre, les deux vitesses sont égales.

$$K_{des}\theta = K_{ads}(1-\theta)C_{inh} \quad (5)$$

Ce qui nous donne l'équation de l'isotherme de Langmuir suivante :

$$\frac{\theta}{(1-\theta)} = \frac{K_{ads}}{K_{des}} C_{inh} = bC_{inh} \quad (6)$$

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

$$\theta = \frac{bC_{inh}}{1+bC_{inh}} \quad (7)$$

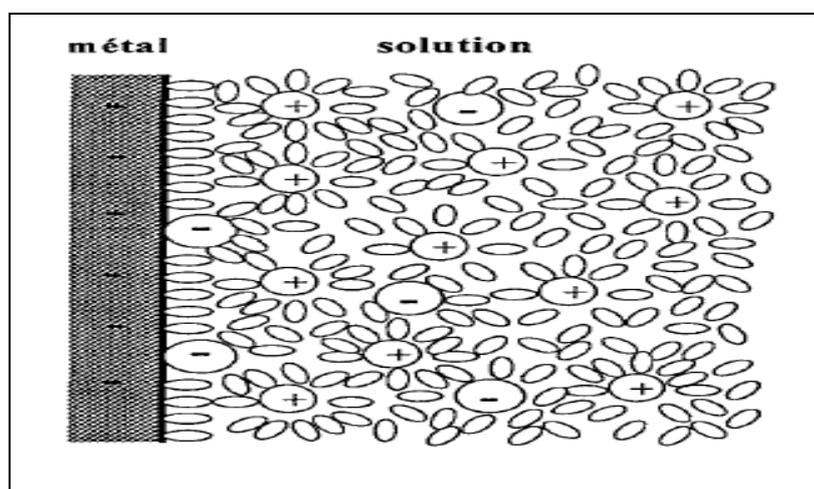
Dans cette équation,  $b$  désigne le coefficient d'adsorption.

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. 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.

La figure. I. 11, montre le schéma d'une telle région, dans un cas où l'excès de charges négatives se trouve dans le métal [34].

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.



**Figure I.11:** double couche à l'interface métal-solution en présence d'anions chimisorbés.[34].

Par définition, la double couche correspond à la région interfaciale où il se produit une séparation des charges. Sa neutralité électrique exige qu'en valeur absolue la charge du métal par unité de surface  $q_m$  équivaut à celle de l'électrolyte adjacent  $q_s$  et que leur signe soit opposé. Le comportement électrique d'une interface métal-électrolyte s'apparente ainsi à une capacité branchée en parallèle avec une résistance appelée résistance de transfert de charges.

Un modèle simple permet de relier la capacité de la double couche d'un métal au recouvrement de sa surface par l'inhibiteur. On considère que la capacité de la double couche en présence d'inhibiteur est la somme de deux termes: la capacité de la double couche en l'absence d'inhibiteur  $C_{dl,\Theta=0}$  multiplié par la fraction de surface non couverte  $(1-\Theta)$ , et la

capacité de la double couche d'une surface entièrement couverte  $C_{dl,\theta=1}$  multipliée par le recouvrement  $\Theta$ .

$$C_{dl,\theta} = (1 - \theta)C_{dl,\theta=0} + \theta C_{dl,\theta=1} \quad (8)$$

Après réarrangement on obtient:

$$\theta = \frac{C_{dl,\theta=0} - C_{dl,\theta}}{C_{dl,\theta=0} - C_{dl,\theta=1}} \quad (9)$$

On peut aussi déterminer  $\Theta$  en mesurant la densité de courant de corrosion, dont la valeur est normalement plus faible en présence d'inhibiteur. Pour autant que les parties de surface couvertes et non couvertes contribuent de façon additive à l'inhibition, la densité de courant de corrosion d'une électrode partiellement recouverte  $i_{corr}$  vaut:

$$i_{corr,\theta} = (1 - \theta)i_{corr,\theta=0} + \theta i_{corr,\theta=1} \quad (10)$$

Où  $i_{corr,\theta=0}$  représente la densité de courant de corrosion en l'absence d'inhibiteur et  $i_{corr,\theta=1}$  la densité de courant de corrosion d'une surface entièrement recouverte.

Après réarrangement, on obtient:

$$\theta = \frac{i_{corr,\theta=0} - i_{corr,\theta}}{i_{corr,\theta=0} - i_{corr,\theta=1}} \quad (11)$$

## b. Isotherme de Temkin

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

$$bC_{inh} = \frac{\exp(a\theta) - 1}{1 - \exp[-a(1 - \theta)]} \quad (12)$$

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

Il est en général très délicat de définir à quel type d'isotherme obéit le comportement d'un inhibiteur dans un système donné. On peut simplement souligner que l'adsorption sur une

surface hétérogène correspond le plus souvent à une isotherme de type Langmuir. Ces remarques doivent conduire à une grande prudence dans le maniement des taux de recouvrement.

### c. Isotherme de Frumkin

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

$$\ln[\theta/C(\theta - 1)] = \ln K + 2a\theta \quad (13)$$

Le paramètre «*a*» possède les dimensions suivantes : J/mol par mol/ cm<sup>3</sup>, il exprime la manière dont un recouvrement accru modifie l'énergie d'adsorption de l'espèce. Si «*a*» est positif, les interactions entre deux espèces à la surface sont attractives, si *a* est négatif, les interactions sont répulsives, si  $a \rightarrow 0$ , l'isotherme de Frumkin se rapproche de l'isotherme de Langmuir.

## I.8.10. L'inhibition de la corrosion par les inhibiteurs organiques

Les moyens de lutter contre la corrosion sont nombreux ; ils sont conditionnés par plusieurs paramètres, surtout le facteur économique, les conditions d'utilisation et la nature des matériaux utilisés... Parmi ces techniques, on cite l'inhibition de la corrosion par les inhibiteurs organiques, qui sont moins toxiques que leurs homologues minéraux. Ce qui sont principalement des substances contenant des groupements polaires ou des liaisons insaturées, notamment les amines, des hydroxyles et des mercapto, qui permettant de s'adsorber à la surface du métal et de la protéger du milieu corrosif environnant.

## I.8.11. Mode d'action des inhibiteurs organiques

Il a été constaté que différents composés organiques pourraient être utilisés comme inhibiteurs de corrosion efficaces au cours du processus de décapage acide [35,36]. La revue de littérature révèle que les composés organiques contenant des hétéroatomes à haute densité électronique comme le phosphore, l'azote, le soufre, l'oxygène, avec des doubles ou triples liaisons dans leurs structures sont des inhibiteurs efficaces de la corrosion en raison de leur forte adsorption [36,37]. Il a été confirmé que les composés ayant à la fois de l'azote et du soufre dans leur structure moléculaire ont une excellente capacité d'inhibition de la corrosion comparés à ceux contenant uniquement de l'azote ou du soufre. . En outre, l'analyse de calcul chimique quantique prouve que l'augmentation de la capacité donneuse d'électrons entraîne

une efficacité d'inhibition de la corrosion plus élevée en raison de la présence de composés soufrés [38]. Il a été rapporté que les propriétés d'adsorption des inhibiteurs organiques dépendent principalement de certaines propriétés physicochimiques des molécules; les groupes fonctionnels, les effets stériques possibles, la densité électronique des atomes donateurs et l'interaction possible des orbitales p de l'inhibiteur avec les orbitales d des atomes de surface, établissent un degré d'adsorption des molécules d'inhibiteurs organiques sur la surface solide et constituent une barrière film pour la protection contre la corrosion [39].

L'étude de littérature révèle une relation significative entre l'adsorption des composés organiques et le processus d'inhibition de la corrosion, car l'inhibition de la corrosion est un phénomène de surface bien connu et l'adsorption est fonction du degré de protection de la surface métallique. Ces composés organiques ont été utilisés comme inhibiteurs de corrosion dans l'industrie pétrolière depuis les années 1950 et dans l'industrie du béton depuis le début des années 1990. [40].

Les composés organiques agissent comme inhibiteurs de corrosion grâce à l'adsorption sur l'interface métal-solution et l'adsorption peut avoir lieu par les quatre types possibles: (a) par attraction électrostatique entre les molécules chargées d'inhibiteurs et l'interaction surface non-partagée des paires d'électrons des molécules avec la surface métallique (c) interaction de la présence de liaisons conjuguées ( $\pi$  électron) dans le composé avec adsorption de métal (d) peut se produire par la combinaison de (a) et (c) [ 41], comme résultat de l'adsorption et du blocage des sites actifs, réduisant ainsi la vitesse de corrosion par: (1) ralentissement de la réaction anodique et / ou cathodique (2) ralentissement de la diffusion des espèces agressives vers la surface métallique et (3) diminution de la résistance électrique de la surface métallique.

Le mécanisme d'adsorption des inhibiteurs organiques à l'interface métal / solution peut consister en une ou plusieurs étapes pour l'achèvement. Dans la première étape, l'adsorption d'un inhibiteur organique sur une surface métallique implique généralement le remplacement d'une ou plusieurs molécules d'eau initialement adsorbées à la surface du métal [42].

Les inhibiteurs organiques adsorbés sur la surface métallique peuvent retarder le processus des réactions électrochimiques de corrosion par un mécanisme suivant : L'inhibiteur peut former une barrière qui limite l'accès des réactifs à la surface métallique.

Dans ce cas les inhibiteurs sont de grosses molécules (genre protéine) ou des composés à longue chaîne hydrocarbonés. Ce mécanisme connu sous le nom de la théorie

film-barrière s'explique par la formation d'un film inhibiteur impénétrable à la surface du métal. Celui-ci provoque un freinage des espèces départ et d'autre de la solution. Dans le cas de la chimisorption, en plus de la liaison chimique entre le centre actif et les orbitales d du métal, elle s'établit des forces d'attraction latérales de Van der Waals entre le métal et le reste de la molécule inhibitrice et entraîne la formation d'un film protecteur à l'interface.

## I.9.Généralités sur les matériaux et leurs utilisations

Les matériaux ont de tout temps défini le niveau de développement de notre civilisation. Les premiers pas de l'humanité ont ainsi été marqués par l'Age de la Pierre, du Bronze et du Fer.

Aujourd'hui, les matériaux jouent un rôle déterminant dans la conception et l'utilisation de toutes les avancées technologiques [43].

C'est en général le comportement des matériaux qui limite les performances des machines et des équipements. Les propriétés des matériaux sont définies par la nature des liaisons chimiques, l'arrangement atomique et la microstructure [44].

L'étude des relations entre l'organisation à l'échelle atomique, la microstructure et les propriétés des matériaux, constitue le domaine de la Science des Matériaux. En plus de leur comportement, l'utilisation des matériaux dépend également de leur disponibilité, de leur coût, de leurs méthodes de synthèse et de fabrication. L'emploi des matériaux est aussi conditionné par les méthodes de transformation, leur facilité de mise en forme et leur compatibilité avec l'environnement [45,46].

Les matériaux sont aussi indispensables à notre société que la nourriture, l'énergie et l'information [46,47]. Un matériau possède un ensemble de propriétés qui détermine son comportement [48,49].

La réalisation des objets et des structures conçus par l'ingénieur est fréquemment limitée par les propriétés des matériaux disponibles. Tout progrès technologique important est souvent lié au développement de matériaux dotés de propriétés améliorées ou nouvelles [50,51].

Certaines propriétés dérivent directement de l'arrangement des atomes et de la nature des liaisons. D'autres propriétés des matériaux sont fortement dépendantes de leur microstructure qui est composée de grains ou de particules de taille microscopique, dotés d'une morphologie déterminée [52].

Il est primordial de choisir les matériaux les mieux adaptés aux applications envisagées. Les critères de choix doivent prendre en compte les facteurs suivants [53] :

- les fonctions principales des objets et des structures dont la réalisation est envisagée; il est par exemple nécessaire de déterminer les modes de mise en charge, les températures ainsi que les conditions générales d'utilisation;

- Le comportement intrinsèque des matériaux: résistance à la rupture, à l'usure, à la corrosion, conductibilité, etc.;

- Le comportement des matériaux durant leur fabrication et leur transformation;

- Le comportement des matériaux vis-à-vis de l'environnement;

- Le prix de revient des diverses solutions envisageables;

- Les possibilités du recyclage ou d'élimination par incinération avec récupération d'énergie.

Dans le développement d'une technologie, il est fréquent de substituer un matériau à un autre, soit pour des raisons de performance, soit pour des motifs économiques ou écologiques.

L'utilisation des matériaux fait intervenir d'autres critères de choix (résistance à la corrosion, apparence...) que celui de la résistance mécanique.

### **I.9.1. Matériaux métalliques**

Parmi l'ensemble des substances solides que l'on rencontre dans la vie quotidienne, il en est certaines dont chacun reconnaît le caractère métallique, et que l'on appelle d'ailleurs métaux bien que la plupart du temps il s'agit en fait d'alliages. La notion de caractère métallique est liée à un certain nombre de propriétés facilement perceptibles comme l'éclat métallique, l'opacité, la bonne conductibilité thermique et électrique, l'élasticité, ou la plasticité. On pourrait, à partir de ces propriétés, élaborer une définition de l'état métallique.

Toutefois, cette définition ne serait pas très scientifique et surtout non discriminante, car il est difficile de trouver une propriété qui soit commune à tous les métaux sans être partagée par aucun autre corps non métallique. L'étude des matériaux métalliques passe par l'étude de leurs propriétés intrinsèques qui sont bien souvent aussi des propriétés d'utilisation.

En particulier, la compréhension du comportement des métaux et de leurs alliages vis à vis des différentes formes de corrosion, et en particulier de la corrosion sous contrainte, suppose la connaissance de quelques bases fondamentales sur la structure cristalline des métaux, les diagrammes d'équilibre des alliages et les traitements thermiques qui en découlent, ainsi que sur les mécanismes divers de déformation plastique en fonction de la structure cristalline et de la température [54].

### I.9.1.1.L'Acier

L'acier au carbone a été l'un des matériaux les plus importants et les plus utilisés, jouant un rôle central en tant que matériau de base pour les industries métallurgiques. Il existe différentes techniques pour protéger l'acier au carbone contre la corrosion dans les environnements difficiles [55,56].

L'acier au carbone est le principal matériau utilisé pour l'utilisation de l'énergie géothermique, qui présente les caractéristiques d'une bonne usinabilité, d'un faible prix et de l'abondance. Cependant, la corrosion de l'acier au carbone est un problème grave [57]. Et de nombreuses méthodes de résistance à la corrosion ont été suggérées.

L'acier est un alliage à base de fer additionné d'un faible pourcentage de carbone (de 0,008 à environ 2 % en masse). La teneur en carbone a une influence considérable (et assez complexe) sur les propriétés de l'acier : en delà de 0,008 %, l'alliage est plutôt malléable et on parle du « fer » ; au-delà de 2 %, les inclusions du carbone sous forme graphite fragilisent la microstructure et on parle de fonte. Entre ces deux valeurs, l'augmentation de la teneur en carbone a tendance à améliorer la résistance mécanique et la dureté de l'alliage ; on parle d'acier « doux, mi-doux, mi-dur, dur ou extra-dur » (classification traditionnelle) [58].

On modifie également les propriétés des aciers en ajoutant d'autres éléments, principalement métalliques, et dans ce cas on parle d'aciers alliés. De plus, on peut encore améliorer grandement leurs caractéristiques par des traitements thermiques (notamment les trempes) prenant en surface ou à coeur de la matière ; on parle alors d'aciers traités.

Outre ces diverses potentialités, et comparativement aux autres alliages métalliques, l'intérêt majeur des aciers réside d'une part dans le cumul de valeurs élevées de leurs propriétés mécaniques fondamentales : résistance aux efforts (module d'élasticité, limite élastique, résistance mécanique), dureté, résistance aux chocs (résilience). D'autre part, leur coût d'élaboration reste relativement modéré, car le minerai de fer est abondant sur terre (environ 5 % de l'écorce) et sa réduction est assez simple (par addition du carbone à haute température). Enfin, les aciers sont pratiquement entièrement recyclable grâce à la filière ferraille [59].

On peut néanmoins leur reconnaître quelques inconvénients, notamment leur mauvaise résistance à la corrosion, mais à laquelle on peut remédier, soit par des traitements de surface (peinture, brunissage, zingage, galvanisation à chaud, etc.), soit par l'addition d'éléments réalisant des nuances dites « inoxydables ». Par ailleurs, les aciers sont difficilement moulables, donc peu recommandés pour les pièces volumineuses de formes complexes (bâti

de machines, par exemple). On leur préfère alors des fontes. Enfin, lorsque leur masse volumique est compromettante (dans le secteur aéronautique par exemple), on se tourne vers des matériaux plus légers (alliages à base d'aluminium, composites, etc.), mais parfois beaucoup plus chers [60].

De ce fait, les aciers restent privilégiés dans presque tous les domaines d'application technique: équipements publics (rails, signalisation), bâtiment (armatures, charpentes, ferronnerie, quincaillerie), moyens de transport (carrosseries, transmission), composants mécaniques (visserie, ressorts, câbles, roulements, engrenages), outillage de frappe (marteaux, burins, matrices) et de coupe (fraises, forets, porte plaquette). Les aciers sont aussi très présents dans des produits destinés au grand public (meubles, ustensiles de cuisine) et cette liste est loin d'être exhaustive [61]. Les aciers au carbone représentent environ 90 pour cent en volume de l'acier utilisé. Ils ont un large domaine d'application dans le secteur de la construction des ponts, conteneurs, poutres, tôles de chassie de voiture, bateaux ....etc. Vu ces applications, les exigences principales aux aciers au carbone sont : Une résistance mécanique élevée, une bonne ductilité, une ténacité élevée, et une soudabilité facile [59].

A température ambiante, les aciers au carbone sont dans une structure ferritique – perlitique et la fraction volumique des deux phases dépend de la teneur en carbone. Plus la teneur en carbone est élevée, donc plus la fraction volumique de carbures est élevée, plus la résistance mécanique augmente [60].

Du fait des variations de solubilité du carbone, ce dernier est mis en solutions dans le fer  $\gamma$ , puis il se trouve rejeté sous forme de précipité de  $Fe_3C$ , ou de cémentite lors du refroidissement. L'alliage Fer/Carbone est durci par ces carbures. Cette précipitation dépend de la température et du temps [61].

### **I.9.1.2. Le zinc**

Le zinc est métal à bas point de fusion ( $T_f = 420^\circ C$ ) .il présente une bonne résistance à la corrosion atmosphérique : il réagit avec l'air (humidité, dioxygène, dioxyde de carbone) pour former une couche de carbonates compacte, adhérente et protectrice.

Par contre, l'oxyde  $ZnO$  qui se forme dans de l'eau stagnante est pulvérulent et donc non protecteur ; on parle de « rouille blanche ». Il est utilisé pour des pièces de fonderie (donc de forme complexe), on peut le mouler avec tolérance très serrée avec d'autres composés, donc sans nécessité d'usinage. Il a une masse volumique comparable à l'acier : ( $\rho = 7140 \text{ kg/m}^3$ ,  $d = 7.14$ ).

Le zinc est utilisé pur pour les revêtements anti-corrosion et la galvanisation, en poudre pour les peintures, anodes sacrificielles, et laminé pour les toitures et gouttières. Il est utilisé allié avec de l'aluminium et du cuivre (Zamak(2), Kayems(3)).

Les principales nuances sont :

- Zamak 2(ou ZP2) : ZnAl4Cu3 (Z-A4U3), pour pièces dures et résistantes ;
- Zamak3(ou ZP3) : ZnAl4 (Z-A4), pour pièces mécaniques (cartes, poignées, carburateurs) ;
- Zamak 5(ou ZP5) : ZnAlCu1 (Z-A4U1), pour pièces de frottement (bagues, engrenages) ;
- Kayem 1 : ZnAl4Cu3 (Z-A4U3), pour poinçons et matrices de découpage, moules d'injection plastique;
- ZA8(ZnAl8Cu1), ZA12(ZnAl12Cu1), ZA27(ZnAl27Cu2) : pièces de précision en grande série.

Et pour ses multiples propriétés, le Zinc est utilisé dans la protection contre la corrosion soit comme revêtement [62] soit comme anodes [63], le zinc est utilisé même comme inhibiteurs de corrosion dans d'autres mélanges [64,65]. Il est appliqué soit pur ou allié.

## I.10. Conclusion

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte contre la corrosion des métaux et des alliages ; l'originalité de cette méthode provient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même, mais par l'intermédiaire du milieu corrosif [66]. Les molécules inhibitrices peuvent agir suivant différents mécanismes, leur conférant ainsi des performances d'inhibition en fonction du milieu d'étude.

**Référence chapitre. I**

- [1] Gioacchino. Mazzone, Giovanni. Puglisi, Francesco. Bonina, Antonino. Corsaro(1883). “A new synthesis of symmetrical 2,5-diaryl-1,3,4-thiadiazoles”. Journal of Heterocyclic Chemistry. Vol 20, pp.1399–1401.
- [2] D. Benmessaoud. Left, M. Zertoubi , A. Irhzo , M. Azzi (2013). “Revue: Huiles et Extraits de plantes comme inhibiteurs de corrosion pour différents métaux et alliages dans le milieu acide chlorhydrique”. Journal of Materials and Environmental Science.Vol 4, pp. 855-866.
- [3] J. Benard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot, Métallurgie générale, Masson Editeurs, (1969).
- [4] D. Landolt, "Traité de matériaux", France, (1993).
- [5] H.E. Waldrip, Corrosion, 4, 611, (1948).
- [6] S. Audisio, M. Caillet, A. Galerie, and H. Mazille. Traitements de surface et protection contre la corrosion. Ed. De physique, (1987).
- [7] G. Béranger, H. Mazille, Corrosion des métaux et alliages : mécanismes et phénomènes, Traité MIM, (2002).
- [8] J. Benard, A. Michel, "Métallurgie Générale", Ed. Masson, Paris, (1991).
- [9] H. Uhlig, "Corrosion et protection"; 2ème édition, Paris (1970).
- [10] Dora M. Brasher, D. Reichenberg & A. D. Mercer. (1968). “Comparative Study of Factors Influencing the Action of Corrosion Inhibitors for Mild Steel in Neutral Solution: IV. Mechanism of Action of Mixed Inhibitive and Aggressive Anions”. British Corrosion Journal. Vol 3, pp. 143-150.
- [11] Marmi Hayat(2017). “Amélioration de la résistance à la corrosion électrochimique des aciers par utilisation des inhibiteurs”, thèse de doctorat Université Mohamed Khider - Biskra.
- [12] NACE Glossary of Corrosion Terms. Materials Protection, 4(1965) 79.
- [13] E. Heitz, Proc. 4th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann, Univ. Ferrara, Italy, N.S., Sez. V, Suppl. 6, 432, (1975).
- [14] C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pebère. Inhibiteurs de corrosion. In : G. Beranger, H. Mazille, Corrosion et Anticorrosion (pratique industrielle), Hernès Science Publications, Paris, 245,(2002).
- [15] D. Landolt, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, 1st Edition, AldenPress, Oxford,(1993) 489.
- [16] R. Nicholson, I. Schain. Anal. Chem. 36 (1964) 706.

- [17] A. Bard, L. Faulkner, *Electrochimie, Principes, Méthodes et Application*, Masson, Paris, 1983.
- [18] P. Monk, R. Mortimer, D. Rosseinsky, *Electrochromism: fundamentals and applications*. 2008: Wiley-VCH.
- [19] A. Bard, L. Faulkner, *Electrochemical methods: Fundamentals and applications*. John Miley & sons, Inc. 2001. 146.
- [20] S. Locquet, M. Lagrenée, J. Bonnans, F. Bentiss, Patent Wo, 10179 (2002).
- [21] M. Faustin. (2013). Etude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M : Application à *Aspidosperma album* et *Geissospermum laeve* (Apocynacées), thèse doctorat. Institut de l'Enseignement Supérieur de la Guyane France.
- [22] J.G.N. Thomas, 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, (1980) 453.
- [23] L. Antropov, 1st International Congress on Metallic Corrosion, Butterworths, London, (1962) 147.
- [24] L.I. Antropov, 1st International Congress on Metallic Corrosion, Butterworths, London, 147, (1962).
- [25] N. Hackerman, A.C. Makrides, J.(1954). "Engineering Design & Process Development – Introduction". *Industrial & Engineering Chemistry*. Vol 46, pp. 413–413.
- [26] D.C. locher, *Materials Performance*, 15, 33 (1976).
- [27] R.R. Annand, R.M. Hurd et N. Hacherman, (1965). "Adsorption of Monomeric and Polymeric Amino Corrosion Inhibitors on Steel". *J. Electrochem. Soc.* Vol 112, pp.138-144.
- [28] G. Trabanelli, F. Zucchi, G. Gullini et V. Carassiti, *Werkstoffe und Korrosion*, 20, 407 (1968).
- [29] F. Zucchi, G. Trabanelli et G. Gullini, *Eletrochimica Metallorm*, 3, 407 (1968).
- [30] BP Markhali, R. Naderi, M. Mahdavian, M. Sayebani, SY Arman, (2013). "Electrochemical impedance spectroscopy and electrochemical noise measurements as tools to evaluate corrosion inhibition ofazole compounds on stainless steel i...". *Corrosion science*. Vol 75, pp. 269-279.
- [31] R. Chami, F. Bensajjay, S. Alehyen, M. El Achouri, A. Bellaouchou, A. Guenbour, (2015). "Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects". Vol 480, pp. 468-476.
- [32] E. McCafferty, *Corrosion Control by Coatings*, H. Leidheiser editor, Science

Press, Princeton, N.J., 279 (1979).

[33] F.H. Donahue et K. Nobe, J. (1965). “Theory of Organic Corrosion Inhibitors : Adsorption and Linear Free Energy Relationships”. Journal of Electrochemical Society. Vol 112, pp. 886-891.

[34] K.J. Kretchner, C.H. Hammann et B. Fassbinder, Electroanal. And Interf. Chem., 60, 231, (1975).

[35] S.A. Ali, H. A. Al-Muallem, S.U. Rahman, and M.T. Saeed, (2008). “Bis isoxazolidines: A new class of corrosion inhibitors of mild steel in acidic media”. Corrosion Science. Vol. 50, pp. 3070–3077.

[36] M. El Achouri, S. Kertit, H.M. Gouttaya, B. Nciri, Y. Bensouda, L. Perez, M.R. Infante, K. ElKacemi, (2001). “Corrosion inhibition of iron in 1 M HCl by some Gemini surfactants in the series of alkanediyl-a, x-bis-(dimethyl tetradecyl ammonium bromide)” . Progress in Organic Coatings. Vol 43, pp. 267–273.

[37] K.F. Khaled,(2003). “The inhibition of benzimidazole derivatives on corrosion of iron in 1 M HCl solutions”. Electrochimica Acta. Vol 48, pp.2493-2503.

[38] I.B., Obi-Egbedi, N.O. and Umoren, S.A. (2009) “Adsorption Characteristics and Corrosion Inhibitive Properties of Clotrimazole for Aluminium Corrosion in Hydrochloric Acid”. International Journal of Electrochemical Science. Vol 4, pp. 863-877.

[39] S. Kertit, B. Hammouti, (1996). “Corrosion inhibition of iron in 1M HCl by 1-phenyl-5-mercapto-1,2,3,4-tetrazole”. Applied Surface Science. Vol 93, pp.59–66.

[40] Ghulamullah khan, Kazi Md. Salim Newaz, Wan Jeffrey Basirun, Hapipah Binti Mohd Ali, Fadhil Lafta Faraj, Ghulam Mustafa Khan, (2015). “Application of Natural Product Extracts as Green Corrosion Inhibitors for Metals and Alloys in Acid Pickling Processes-A review”. International journal of Electrochemical Science. Vol 10, pp. 6120 – 6134.

[41] A. Ostovari, S.M. Hoseinie, M. Peikari, S.R. Shadizadeh, S.J. Hashemi, (2009). “Corrosion inhibition of mild steel in 1 M HCl solution by henna extract: A comparative study of the inhibition by henna and its constituents (Lawsone, Gallic acid,  $\alpha$ -D-Glucose and Tannic acid) ” .Corrosion. Science. Vol 51, pp. 1935–1949.

[42] J.O’M. Bockris and D.A.J. Swinkels,(1964).“Adsorption of n-Decylamine on Solid Metal Electrodes”.Journal of the electrochemical society. Vol 111, pp. 736-743.

[43] Emilio Cano, Diana Lafuente, David M Bastidas, (2010). “Use of EIS for the evaluation of the protective properties of coatings for metallic cultural heritage: a review”.Journal of Solid State Electrochemistry. Vol 14, pp.381-391.

- [44] Sadeq. Hooshmand. Zaferani, MajidSharifi, DavoodZaarei, Mohammad RezaShishesaz. “Application of eco-friendly products as corrosion inhibitors for metals in acid pickling processes – A review”. Journal of Environmental Chemical Engineering. Vol 1, pp. 652-657.
- [45] D. Altenpohl, Materials in World Perspective, Springer, Berlin, (1980).
- [46] M.F. Ashby, D.R.H. Jones, Engineering Materials 2, an Introduction to Microstructures, Processing and Design, Pergamon, Oxford, (1980).
- [47] J. Black, Orthopaedic biomaterials in research and practice, Churchill Livingstone, NewYork, (1988).
- [48] M. Gerl, J.P. Issi, Physique des Matériaux, (Traité des Matériaux, vol. 8), Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, (1997).
- [49] A. Kelly, The changing Cycle of Engineering Materials, Second Finiston Lecture, London, 1994, Interdisciplinary Science Review, 19, 3, (1994).
- [50] Materials and Man’s Needs, Materials Science and Engineering, National Academy of Sciences, Washington, D. C., (1974).
- [51] R. Saager, Metallische Rohstoffe von Antimon bis Zirkonium, Bank von Tobel, Zurich, (1984).
- [52] E. Wintermantel, SI-WI HA, Biokompatible Werkstoffe und Bauweisen, Springer, Berlin, (1996).
- [53] A. Narath, A. Arden, J.H. Birely, M. Cohen, W. Kohn and W. P. Slichter, Eds. Matériaux Science and Engineering for the 1990s, National Academy Press, Washington D.C., (1989).
- [54] D. C. Lagoudas, Shape memory alloys. Modeling and engineering applications. Springer-Verlag, New York, (2008).
- [55] H. M. Abd El-Lateef , V. M. Abbasov, L. I. Aliyeva, I. T. Ismayilov , E. E. Qasimov, E. N. Efremenko, T. A. Ismayilov, S. A. Mamedxanova, (2013). “Inhibition Effects Of Some Novel Surfactants Based On Corn Oil And Diethanolamine On Mild Steel Corrosion In Chloride Solutions Saturated With CO<sub>2</sub>”, Int. J. Thin Film Sci. Tec. Vol 2, pp.91–105.
- [56] Abd El-Lateef, H.M., Abbasov, V.M., Aliyeva, L.I., Qasimov, E.E. and Ismayilov, I.T. (2013) “Inhibition of carbonsteel corrosion in CO<sub>2</sub>- saturated brine using some newly surfactants based on palm oil: experimental and theoretical investigations”. Mater Chem. and Phys. Vol 142, pp.502– 512.
- [57] Bai, Liping, Meng, Xianji, Chen, Jiaying, 1998. Study of corrosion resistance coatings used for geothermal equipment. Corrs. Sci. Prot. Technol. 19, 61.

- [58] S. Bensaada, *Elaboration des métaux ferreux (Fontes et Aciers)*, Editions universitaires européennes, (2010).
- [59] J.R. Davis, *Stainless Steels*, ASM Specialty Handbook, (1994).
- [60] C. Q. Jessen, *Stainless Steel and Corrosion*, Damstahl, (2011).
- [61] *Techniques de l'ingénieur. M2-1 de M300 à M310.*
- [62] Rajiv p.Edavan, Richard Kopinski.(2009), "corrosion resistance of painted zinc alloy coated steels". *corrosion Science*. Vol 51, pp.2429-2442.
- [63] L.Bertolini, E. Redaelli. (2009). "Throwing power of cathodic prevention applied by means of sacrificial anodes to partially submerged marine reinforced concrete piles : results of numerical simulations". *Corrosion Science*. Vol 51, pp. 2218-2230.
- [64] J.L. Vignes, *Une vie de zinc, expériences sur l'élaboration, les propriétés et le recyclage d'un matériau*, *Bulletin de l'union des physiciens*, 91(790) (1997),p.61.
- [65] S. Bensaad., M.T.Bouziane, F.Mohamedi, B.Zrgui, A.Bouras. (2013). "Effet des inhibiteurs de corrosion  $ZnCl_2$ ,  $Na_2MnO_4$  et  $ZnCl_2 + Na_2MnO_4$  Sur le comportement de l'acier pour armature à béton en milieu oxydant  $NaCl$ ". *Larhyss journal*. Vol 14, pp.49-60.
- [66] Beranger G., Mazille H. *Corrosion et anticorrosion : pratique industrielle*. Paris : Lavoisier, Hermès Science. Publications, 2002, 303 p. (Traité Mécanique et ingénierie des Matériaux. Alliages métalliques).

***CHAPITRE II***

***METHODES D'ETUDE ET***

***CONDITION EXPERIMENTALES***

## II.1. Introduction

Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes expérimentales, les techniques électrochimiques et d'analyse utilisées dans cette étude. Une description des matériaux, de l'électrolyte, et des montages effectués permet, dans un premier temps, de fixer une démarche expérimentale assurant une bonne reproductibilité des résultats. Les techniques électrochimiques sont à leur tour présentées, de manière à souligner leur intérêt et leur pertinence dans l'étude des inhibiteurs. Les méthodes d'analyse spectroscopiques de surface utilisées permettent d'apporter des informations souvent complémentaires aux résultats issus des techniques électrochimiques.

## II. 2. Matériau, Matériels et Produits chimiques nécessaires

### II.2.1. Matériaux étudiés

L'étude est menée sur des échantillons d'acier au carbone (UNS G10260), et de zinc allié (zinc à 2%aluminium). Les échantillons de l'acier au carbone analysés se présentent sous forme de barres carrée, alors que les échantillons de zinc allié sous forme de barres cylindriques. Tous les échantillons sont enrobés dans une résine isolante. Une seule face est active, l'autre étant recouverte de résine inerte chimiquement. Afin d'assurer le contact électrique avec le montage électrochimique, un fil conducteur a été soudé à l'extrémité de la surface inactive.

- Le 1<sup>er</sup> matériau étudié est une nuance d'acier au carbone (UNS G10260). La composition chimique de l'acier au carbone (UNS G10260) est présentée dans le tableau II.1.

**Tableau. II.1.** Composition chimique de l'acier au carbone (UNS G10260). [1]

Elément	C	Fe	Mn	S	P
(%) massique	0.22-0.28	98.73-99.18	0.6-0.9	0.05	0.04

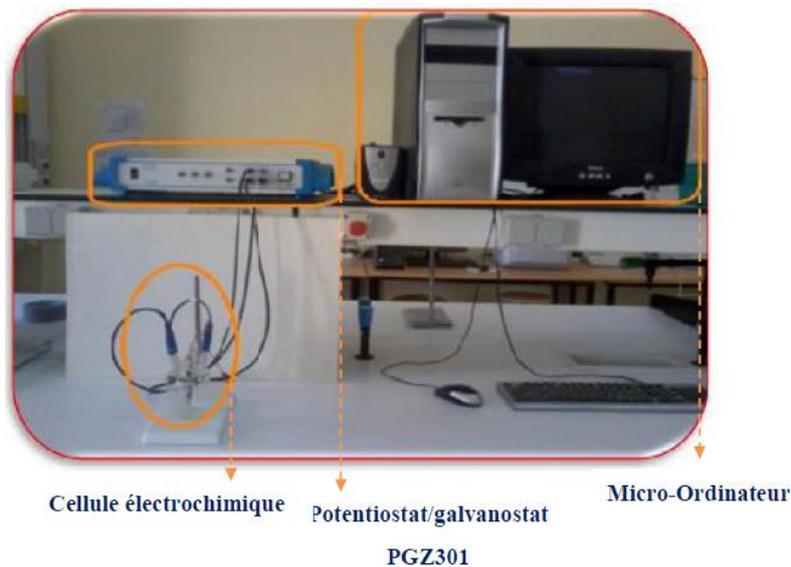
- Le 2<sup>ème</sup> matériau étudié est le zinc allié. La composition chimique est présentée dans le tableau II.2.

**Tableau. II.2.** Composition chimique de zinc allié.

Elément	Zn	Fe	Cr	Mn	Pb	Al
(%) massique	97.93	0.038	0.002	0.029	Des traces	2

### II.2.2. Cellule électrochimique à trois électrodes :

Les caractérisations électrochimiques de la corrosion et de l'inhibition de la corrosion de l'acier et du zinc allié ont été effectuées dans une cellule électrochimique classique à trois électrodes, présentée sur les figures. II.3.



**Figure II.1.** Le dispositif expérimental utilisé pour le tracé des courbes de polarisation et d'impédance électrochimique.

Voltlab PGZ 301 assemblé par une électrode de travail en alliage de zinc ou acier au carbone, une électrode de calomel saturée comme électrode de référence, a été utilisée dans l'expérience. Dans cette recherche utilisant les courbes de polarisation et les techniques de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS).

L'électrode de travail de zinc allié a été montée dans des tubes de verre par une résine époxy à deux composants laissant une surface de  $0,196 \text{ cm}^2$  pour entrer en contact avec le milieu corrosif alors que l'électrode de l'acier au carbone a une surface de  $1 \text{ cm}^2$ . La cellule électrochimique était une cellule en verre à trois électrodes, avec une contre-électrode en platine et une électrode de référence au calomel saturé. Pour avoir une bonne reproductibilité

des mesures, il est nécessaire d'avoir un état de surface bien propre. C'est pour cette raison que les surface de nos échantillons ont subit un polissage mécanique par frottement sur papiers abrasifs de granulométrie croissante allant de 100 /250/300/400 /600/800/ 1000 à la granulométrie la plus fine 1200, suivi d'un rinçage à l'eau distillée, puis un séchage.

Les expériences de polarisation et les études spectroscopiques d'impédance électrochimique, EIS, ont été réalisées à l'aide d'un système potentiostat / Galvanostat VoltalabPGZ 301 " tout en un "(Figure.II.3).

Les potentiels ont été mesurés et rapportés à l'électrode au calomel saturé. Pour obtenir un état quasi-stationnaire, les expériences de polarisation ont été réalisées en utilisant un taux de balayage de 10 mV / s. En fait, le potentiel de mesure était entre -1200 et -200mV. Impédance, Z et déphasage  $\Theta$  ont été enregistrés dans le domaine fréquentiel 100KHZ à 100mHZ. Le signal alternatif superposé était de 10 mV d'amplitude crête à crête. Les logiciels utilisés pour traitées les résultats sont Le Volta Master 4, l'origine 8, l'EC lab et Z<sub>view</sub>.

### II. 2.3. Les Produits chimiques

Chlore de Sodium..... Na Cl à3%.

Le parahydroxy acétanilide .....CH<sub>3</sub>CONHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH).

L'acétanilide .....C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>NO.

L'acétone.....C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O.

## II. 3. Mode opératoire

### II. 3.1. Préparation des échantillons

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

### II.3.2. Préparation des solutions

#### II. 3.2. 1. Solutions électrolytiques

La solution corrosive est constituée de NaCl3%, obtenue par dissolution de 30g NaCl dans 1000ml de l'eau distillé.

#### II.3.2.2. Formulations inhibitrices utilisés:

Dans ce présent travail, nous avons utilisé des formulations inhibitrices. Les molécules inhibitrices testées sont l'acétanilide et le para hydroxy acetanilide.

#### ✓ Synthèse de l'acétanilide

La synthèse de l'acétanilide est fait par les étapes suivantes :

**Acétylation**

- Verser en agitant, l'anhydride acétique dans la solution d'aniline,
- Ajouter immédiatement et d'un seul coup la solution d'acétate de sodium,
- Agiter quelques minutes,
- Refroidir dans la glace.

**Séparation**

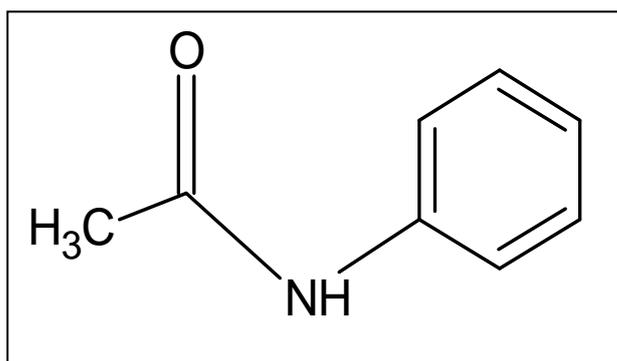
- Filtrer l'acétanilide sous vide,
- Laver avec un peu d'eau,
- Sécher sur papier filtre.

**Purification**

- Recristalliser le produit brut dans de l'eau presque bouillante (environ 85°C).
- Le présenter après séchage dans une boîte de Pétri étiquetée.

**Contrôle de pureté**

- Prendre le point de fusion ( $f = 114^{\circ}\text{C}$ ).



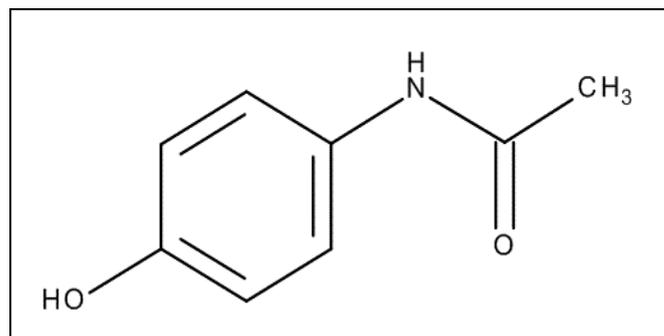
**Figure II.2.** La molécule de L'acétanilide

✓ **extraction de para hydroxy acétanilide**

La synthèse de para hydroxy acétanilide se fait par les étapes suivantes :

- broyer 6 cachets de paracétamol (3 g) dans un mortier,
- introduire la poudre obtenue dans un erlenmeyer et verser un quantité de l'éther éthylique pour dissoudre le paracétamol, bien agiter et filtrer le liquide sur coton dans un bécher (garde la poudre dans l'erlenmeyer),
- Extraire une deuxième fois avec une autre quantité d'éther éthylique,
- mettre le bécher dans la glace et introduire 5 fois le même quantité de d'hexane à 5mn d'intervalle,

-Récupérer la poudre qui est sous forme cristallisée.



**Figure II.3.** La molécule de parahydroxyacétanilide

#### II.4. Techniques électrochimiques:

Les techniques électrochimiques permettent d'appréhender l'étude de la corrosion selon deux points de vue. D'un point de vue phénoménologique d'abord, la caractérisation de l'adsorption est possible soit par suivi du potentiel en circuit ouvert, caractéristique de la modification de l'interface entre un métal /environnement, soit par voltamètre cyclique à vitesse de balayage élevée. L'aspect plus quantitatif (courbes de polarisation à vitesse de balayage modérée, spectroscopie d'impédance...) permet, quant à lui, d'accéder aux étapes de réaction et à des valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système (capacité de double-couche, résistance de transfert, capacité du film...).

Dans le présent travail, nous sommes servis des techniques électrochimiques stationnaires issues de l'exploitation des courbes I-E ainsi que des méthodes transitoires basées sur la mesure de l'impédance électrochimique.

##### II.4.1.Méthode stationnaire : Courbes de polarisation

Cette technique stationnaire permet d'étudier un système dans un état quasiment d'équilibre thermodynamique ;elles prennent en compte tous les couples redox en solution [2].

###### II.4.1.1. Principe de la méthode :

Cette technique consiste à imposer, entre l'électrode de travail et celle de référence, une variation de potentiel  $E$  linéaire et à enregistrer l'évolution de la densité de courant  $I$  qui circule entre l'électrode de travail et la contre électrode :  $E = f(I)$  ou  $I = f(E)$ , qui renseigne sur la cinétique globale des réactions d'électrode mises en jeu (transfert de charges, transfert de matière, adsorption des espèces sur l'électrode...). Au bout d'un temps suffisamment long

pour qu'un régime stationnaire soit établi, l'électrode de travail prend par rapport à la solution un potentiel, appelé potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ). Une courbe de polarisation en mode potentiodynamique est obtenue en appliquant, à l'aide d'un potentiostat, différents potentiels entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, et en mesurant le courant résultant dans le circuit électrique entre l'électrode de travail et la contre électrode.

#### II.4.1.2. Cinétique de la réaction de corrosion :

La détermination de la vitesse de corrosion à partir des courbes de polarisation dépend uniquement du type de cinétique régissant le processus électrochimique de corrosion, on distingue trois catégories de réaction de corrosion, suivant l'étape réactionnelle limitante :

- La corrosion contrôlée par la cinétique des réactions de transfert de charges pure à l'interface métal/électrolyte.
- La corrosion contrôlée par la lenteur du transport de masse (diffusion pure) de l'oxydant ou des produits de corrosion (étape cinétiquement déterminante).
- La corrosion contrôlée par un processus mixte (activation-diffusion).

##### b.1. Transfert de charge pure:

Dans la situation où les réactions opérant à l'électrode sont limitées par le transfert de charges, l'équation de Butler-Volmer donne une relation entre la surtension  $\eta$  étant définie comme l'écart entre le potentiel appliqué au système  $E$  et sa valeur à l'équilibre  $E_{corr}$  et la densité de courant  $I$  :

$$I(n) = I_a + I_c = I_{corr} \left( \exp\left(\frac{\alpha nFN}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-(1-\alpha)nFN}{RT}\right) \right) \quad (II.1)$$

Où  $n$  : nombre d'électrons mis en jeu

$I$ : densité de courant global ( $A.cm^{-2}$ )

$\alpha$ : coefficient de transfert électronique ( $0 < \alpha < 1$ )

$N$  : surtension appliquée à l'électrode  $\eta$  (V)

$I_{corr}$  : densité de courant de corrosion ( $A.cm^{-2}$ )

$R$  : constante des gaz parfaits ( $8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}$ )

$T$  : température (K)

$F$  : constante de Faraday ( $96500 C.mol^{-1}$ ).

La densité de courant  $I$  est la somme de la densité de courant partiel anodique  $I_a$  et de la densité de courant partiel cathodique  $I_c$ . Par convention, la densité de courant anodique est positive ( $I_a > 0$ ), et la densité de courant cathodique négative ( $I_c < 0$ ). On peut introduire dans l'équation II.1 les coefficients de Tafel anodique  $\beta_a$  et cathodique  $\beta_c$  définis comme suit :

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha nF} \quad \text{et} \quad \beta_c = \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \quad (\text{II.2})$$

On obtient ainsi :

$$I(n) = I_{corr} \left( \exp\left(\frac{n}{\beta_a}\right) - \exp\left(\frac{-n}{\beta_c}\right) \right) \quad (\text{II.3})$$

### b.1.1.Représentation de Tafel :

Afin de déterminer expérimentalement les paramètres cinétiques  $I_{corr}$ ,  $\beta_a$  et  $\beta_c$ , une représentation logarithmique de la densité de courant est préférable, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de  $I$  et la surtension  $\eta$ , lorsque cette dernière, en valeur absolue, est élevée (figure II.9). Dans ce cas, les pentes de Tafel anodique et cathodique peuvent être définies selon les relations II.4 :

$$\beta_a = \frac{dn}{d\log I_a} \quad \text{et} \quad \beta_c = \frac{dn}{d\log I_c} \quad (\text{II.4})$$

Quand la valeur absolue de la surtension est suffisamment grande, l'un des deux processus, anodique ou cathodique, domine l'autre. L'équation II.5 devient alors, pour le domaine anodique :

$$I(n) = I_{corr} \exp\left(\frac{n}{\beta_a}\right) \quad (\text{II.5})$$

Le logarithme donne :

$$\ln I(n) = \ln I_{corr} + \frac{n}{\beta_a} \quad (\text{II.6})$$

En passant au logarithme à base dix, on obtient :

$$\log |I(n)| = \log |I_{corr}| + \frac{n}{2.303\beta_a} \quad (\text{II.7})$$

De façon analogue, pour le domaine cathodique, la relation qui relie le logarithme de la densité de courant à la surtension est définie par :

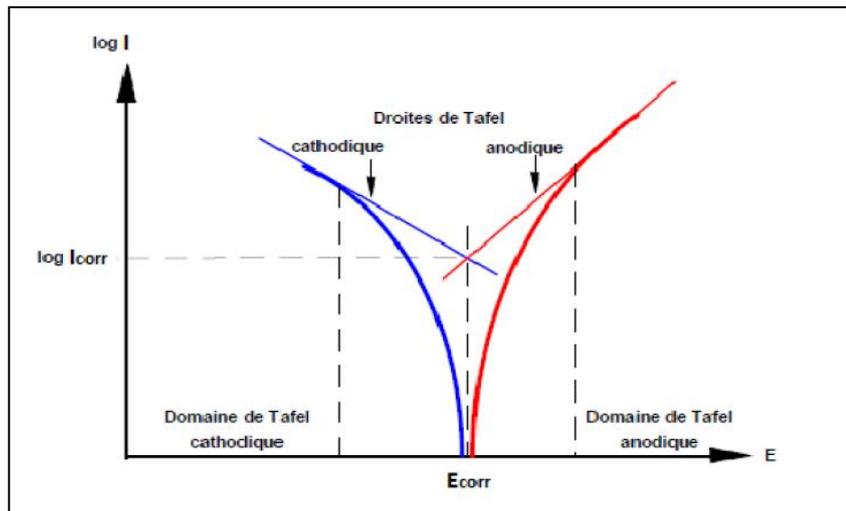
$$\log |I(n)| = \log |I_{corr}| - \frac{n}{2.303\beta_a} \quad (\text{II.8})$$

Les équations de Tafel II.7 et II.8 décrivent les limites anodique et cathodique de l'équation de Butler-Volmer. L'inverse de la pente de ces droites permet de déterminer les coefficients de Tafel anodique  $\beta_a$  et cathodique  $\beta_c$ .

Pour une surtension nulle, les relations II.7 et II.8 deviennent :

$$\log I_a = \log |I_c| = \log I_{corr} \quad (\text{II.9})$$

L'intersection des droites de Tafel anodique et cathodique permet donc de déterminer la densité de courant de corrosion  $I_{corr}$  (figure II.4).



**Figure. II. 4.** Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.

Le tracé permet de confirmer les indications données par l'évolution du potentiel de corrosion et de les préciser en distinguant l'influence de l'inhibiteur sur chacune des réactions élémentaires, anodique et cathodique, à l'électrode.

Ces méthodes stationnaires restent toutefois insuffisantes pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes (ce qui est le cas lors des processus d'inhibition). L'utilisation des techniques transitoires devient alors indispensable.

### b.1.2. Représentation de Stern :

Une seconde représentation, dite de Stern [3], au voisinage de  $\eta = 0$ , permet de déterminer la résistance de transfert de charge  $R_t$ , pente de la courbe  $E = f(I)$  (figure II.5) [4]:

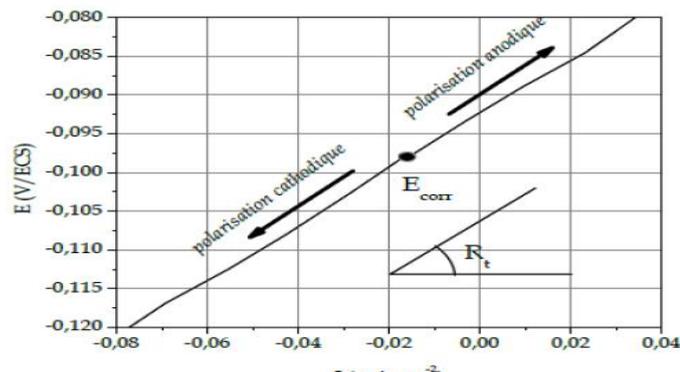
$$R_t = \left( \frac{dE}{dI} \right)_{\eta \rightarrow 0} \quad (\text{II.10})$$

Ainsi, en dérivant la relation II.3 qui relie la densité de courant  $I(\eta)$  en fonction de la surtension  $\eta$ , on obtient :

$$R_t = \frac{1}{I_{corr} \left[ \left( \frac{1}{\beta_a} \right) + \left( \frac{1}{\beta_c} \right) \right]} = \frac{1}{I_{corr} \left[ \left( \frac{nF\alpha}{RT} \right) + \left( \frac{nF(1-\alpha)}{RT} \right) \right]} \quad (II.11)$$

$$\text{D'où } R_t = \frac{RT}{nFI_{corr}} \quad (II.12)$$

Le tracé de la droite qui relie le potentiel mesuré  $E$  en fonction de la densité de courant  $I$  pour une valeur de  $E$  comprise entre  $-20$  mV et  $20$  mV autour du potentiel de corrosion  $E_{corr}$ , permet de déterminer la valeur de  $R_t$ .



**Figure II. 5:** Représentation de Stern pour des valeurs de surtension de l'ordre de 20 mV autour du potentiel en circuit ouvert. [3].

### b.2. Transport de masse:

La figure (II-6) est représentative d'un processus électrochimique de corrosion où la vitesse de la réaction cathodique déterminée complètement par le processus de diffusion. Dans ce cas particulier, la courbe anodique (dissolution du métal) coupe la courbe cathodique (réduction de l'espèce en solution, par exemple de l'oxygène dissous) au niveau du palier de diffusion correspondant à la limite de diffusion  $IL$ . La vitesse de corrosion est égale à la densité du courant limite de diffusion. Dans ce cas la vitesse de corrosion est affectée par la rotation de l'électrode de travail.

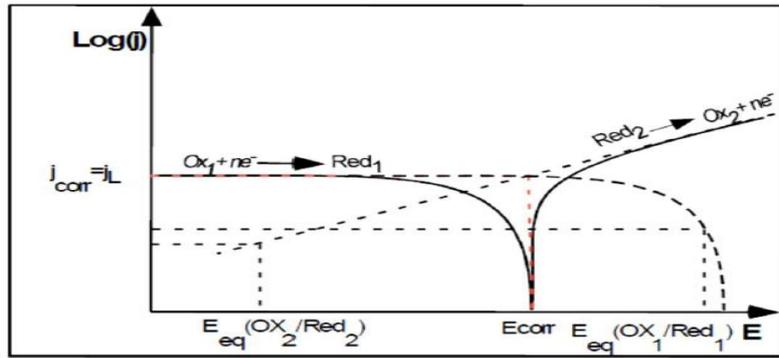


Figure II.6. Représentation schématique du processus de corrosion régi par le processus un de diffusion pure à la réaction cathodique.

**b.3. Cinétique mixte :**

Dans le cas où le processus électrochimique sous contrôle mixte d'activation-diffusion. Dans ce cas, l'intersection des courbes individuelles n'a plus lieu au niveau du palier de diffusion, mais dans la partie ascendante de la courbe cathodique. Du fait de l'influence de la diffusion, la droite de Tafel ne peut être directement mise en évidence dans le domaine cathodique. Dans ces condition, nous devons effectuer une correction de diffusion afin de faire apparaître la partie linéaire correspondant à la droite de Tafel que l'on extrapole au potentiel de corrosion pour obtenir  $I_{corr}$ . Cette correction se fait en appliquant la formule bien connue [5].

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I^*} + \frac{1}{I_L} \tag{II.13}$$

Avec :

$I$  : le courant mesuré correspondant au processus mixte.

$I^*$  : le courant corrigé de la diffusion.

$I_L$  : le courant limite du palier de diffusion.

**a. Détermination du pouvoir protecteur:**

Dans le cas de courbes de polarisation stationnaire I-E, le pouvoir protecteur  $\eta_{PP} \%$  d'un inhibiteur est déterminé par l'équation (II.14) :

$$E(\%) = \frac{I_{corr}^0 - I_{corr}}{I_{corr}^0} \times 100 \tag{II.14}$$

Avec :

$I_{corr}^0$  : Densité de courant de corrosion sans inhibiteur.

$I_{corr}$  : Densité de courant de corrosion avec inhibiteur.

Dans ce travail, la détermination des paramètres électrochimiques ( $E_{corr}$ ,  $i_{corr}$ ,  $b_a$ ,  $b_c$ ) à partir des courbes I-E, ce fait à l'aide d'une régression non linéaire par le logiciel « origin 8.0 » selon l'équation Stern-Geary [3] Suivante :

$$I = I_a + I_b = I_{corr} \{ \exp[b_a \times (E - E_{corr})] - \exp[b_c \times (E - E_{corr})] \} \quad (II.15)$$

Où  $I_{corr}$  est la densité du courant de corrosion ( $A\ cm^{-2}$ ),  $b_a$  et  $b_c$  sont respectivement la constante de Tafel des réactions anodiques et cathodiques ( $V^{-1}$ ). Ces constantes sont liées à la pente du Tafel  $\beta$  (V/dec) en échelle logarithmique par:

$$\beta = \frac{\ln 10}{b} = \frac{2.303}{b} \quad (II.16)$$

Il est important de noter qu'en milieu faiblement conducteur (solution ayons une résistance d'électrolyte  $R_s$ , un peu grand), les courbes de polarisation (I-E) seront déformées par la présence d'une chute ohmique non compensée. L'exploitation de ces courbes ne pourra être effectuée qu'à partir des courbes corrigées de la chute ohmique selon la relation :

$$E_{vrai} = E_{lu} + R_s I \quad (II.17)$$

### **b. Avantages et inconvénients de la technique :**

Cette méthode permet d'estimer assez rapidement les vitesses de corrosion :

- Elle est suffisamment sensible pour déterminer à la fois les fortes et faibles vitesses de corrosion.
- Sa mise en oeuvre est relativement aisée dans le cadre d'un laboratoire.

Néanmoins, il faut noter que son principe repose essentiellement sur l'hypothèse selon laquelle les réactions anodiques et cathodiques occupent chacune la totalité de la surface et prend en considération le potentiel mixte et non pas le potentiel d'équilibre thermodynamique. Ces techniques stationnaires restent toutefois insuffisantes pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes (c'est le cas des processus d'inhibition). L'utilisation des techniques transitoires devient alors indispensable.

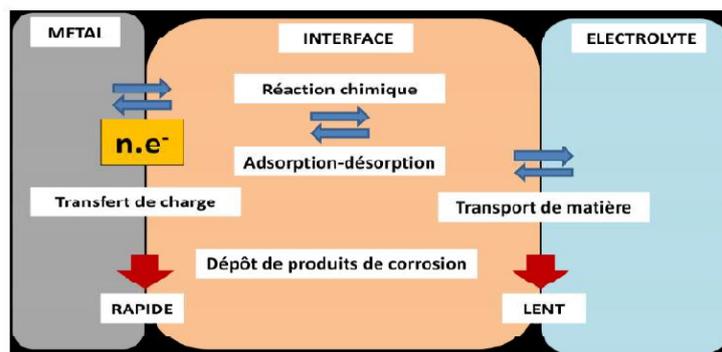
## **II.4.2. Technique transitoire : la spectroscopie d'impédance électrochimique**

### **II.4.2.1. Généralités:**

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique non destructive adaptée à l'étude des propriétés électriques interfaciales [6,7].

Elle permet de différencier les divers phénomènes susceptibles de se produire dans la cellule électrochimique en fonction de la fréquence. Les phénomènes rapides se produisent à hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents ont lieu à basses fréquences [8].

Différents processus électrochimiques sont observés à l'interface métal/électrolyte : le transfert de charge qui a lieu entre l'interface et le métal est défini comme un phénomène rapide et le transport de matière qui a lieu entre l'interface et l'électrolyte est défini comme un phénomène plutôt lent. L'interface est également le lieu où se retrouvent les produits de corrosion, des réactions chimiques conduisant à l'adsorption et à la désorption de molécules au niveau de l'interface (figure. II.7.).



**Figure. II.7.** Différents processus électrochimiques à l'interface métal/électrolyte [8].

#### II.4.2.2. Principe

La spectroscopie d'impédance électrochimique repose sur la mesure d'une fonction de transfert dans une large gamme de fréquences suite à la perturbation du système étudié. La non linéarité de la plupart des systèmes électrochimiques nécessite une analyse locale autour d'un point de polarisation et l'utilisation d'un signal de perturbation de faible amplitude comme le montre la figure II.6, afin de travailler dans un domaine linéaire [9].

Le mode de perturbation (potentiostatique ou galvanostatique) dépend du système électrochimique, en particulier de la forme de la courbe  $I = f(E)$  au voisinage du point de polarisation. Le mode galvanostatique sera préféré lorsque les courants au voisinage du potentiel de polarisation sont importants et peuvent entraîner une dégradation de l'électrode de travail.

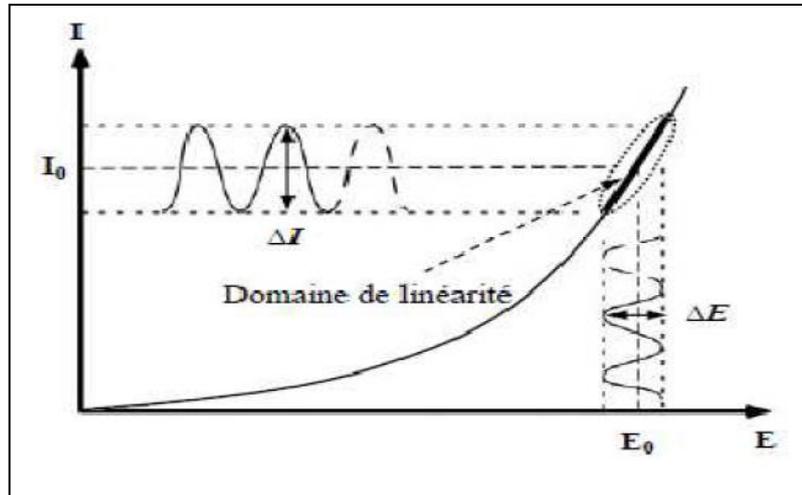
Le système électrochimique peut, en effet, être considéré comme une "boîte noire" qui réagit en émettant un signal  $y(t)$  quand il est soumis à une perturbation  $x(t)$  (figure II.8).

Les deux signaux sont alors reliés par une fonction de transfert  $H(\omega)$  telle que :

$$Y(\omega) = H(\omega) \cdot X(\omega) \quad (\text{II.18})$$

$X(\omega)$  et  $y(\omega)$  étant respectivement les transformées de Fourier de  $x(t)$  et  $y(t)$ .

En mode potentiostatique, un signal perturbateur de type sinusoïdal  $\Delta E$  (II.19) donnera une réponse en courant  $\Delta I$  de forme sinusoïdale mais qui sera déphasée d'un angle  $\varphi$  par rapport au potentiel (II.13) [9]:



**Figure. II.8.** Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.

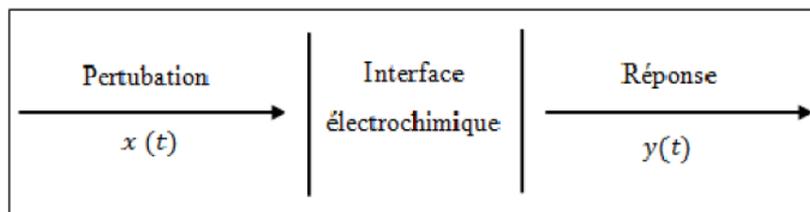
$$\Delta E = |\Delta E| \sin(\omega t) \tag{II.19}$$

$$\Delta I = |\Delta I| \sin(\omega t - \varphi) \tag{II.20}$$

L'expression totale de la tension est donnée par l'équation (II.21) :

$$E(t) = E_0 + |\Delta E| \sin(\omega t) \tag{II.21}$$

Avec  $\omega = 2\pi f$  (pulsation),  $f$  correspond à la fréquence de perturbation en Hz.



**Figure. II.9 :** Schéma d'une fonction de transfert.

La réponse en courant sinusoïdal obtenue après un temps de relaxation, se surimpose alors au courant continu de polarisation  $I_0$  qui définit l'état stationnaire étudié, avec un déphasage  $\varphi$  entre  $\Delta E$  et  $\Delta I$ . Son expression est de l'équation (II.22) suivante :

$$I(t) = I_0 + |\Delta I| \sin(\omega t + \varphi) \quad (\text{II.22})$$

Pour chaque fréquence d'excitation, l'impédance  $Z(\omega)$  autour du point de fonctionnement  $I_0$ ,  $E_0$  se définit alors comme étant le rapport entre le signal de perturbation et la réponse associée:

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = \frac{|\Delta E| \exp(j\omega t)}{|\Delta I| \exp(j\omega t + \varphi)} = |Z| \exp(j\varphi) \quad (\text{II.23})$$

L'impédance  $Z(\omega)$  est un nombre complexe caractérisé par son module  $|Z|$  et sa phase  $\varphi$ .

Il peut être écrit sous la forme :

$$Z(\omega) = Z_{Re}(\omega) + jZ_{Im}(\omega) \quad \text{avec } j = \sqrt{-1} \quad (\text{II.24})$$

Le module vaut :

$$\text{Et la phase :} \quad |Z| = \sqrt{Z_{Re}^2 + Z_{Im}^2} \quad (\text{II.25})$$

$$\varphi = \tan^{-1}(Z_{Im} / Z_{Re}) \quad (\text{II.26})$$

L'analyse en fréquence de l'impédance électrochimique permettra de différencier les divers phénomènes élémentaires en fonction de leur fréquence caractéristique (ou constante de temps).

Chaque processus perturbé revient à l'état stationnaire avec son propre temps de réponse. Les réactions partielles se produisant à l'interface électrode/électrolyte peuvent donc être différenciées les une des autres : les phénomènes électrochimiques rapides (transfert de charge) sont sollicités dans le domaine des hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents (transport de matière : diffusion, adsorption) se manifestent à basses fréquences.

Dans le domaine de la corrosion, la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) présente plusieurs avantages. Elle permet la détermination précise de la vitesse de corrosion même dans le cas où le métal est recouvert d'une couche protectrice.

La spectroscopie d'impédance électrochimique permet aussi l'évaluation du taux d'inhibition, la caractérisation des différents phénomènes de corrosion (dissolution, passivation, piqûration,...) et l'étude des mécanismes réactionnels à l'interface électrochimique.

### II.4.2.3. Représentations graphiques

Il existe deux modes de représentation des diagrammes d'impédance électrochimique. La représentation de Nyquist (figure II.10) consiste à porter sur un repère orthonormé la partie imaginaire de l'impédance  $-Z_{Im}(\omega)$  en fonction de la partie réelle de l'impédance  $Z_{Re}(\omega)$  pour les différentes fréquences.

La représentation de Bode (figure II.11) comprend deux graphiques où sont portés le module  $|Z|$  et la phase  $\varphi$  de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence. Ces deux modes de représentation de l'impédance donnent des visualisations des résultats différentes mais restent complémentaires. La représentation de Bode sera préférée lorsque des informations observées à haute fréquence sont masquées par la représentation de Nyquist. A l'inverse, l'identification de certains phénomènes caractéristiques se déroulant à l'interface électrode de travail/électrolyte sera facilitée par la représentation de Nyquist.

A partir des diagrammes d'impédance réalisés au potentiel de corrosion  $E_{corr}$ , nous accéderons à  $R_T$ , à  $C_{dl}$  et donc au taux d'inhibition dans les conditions opératoires utilisées. Les résistances de transfert de charge ( $R_T$ ) sont calculées à partir de la différence d'impédance aux hautes et basses fréquences sur l'axe des réels, comme suggéré par Tsuru et Haruyama. [10].

La résistance de l'électrolyte  $R_e$  est la limite de l'impédance à haute fréquence. La capacité de la double couche  $C_{dl}$  est déterminée à partir de la relation:

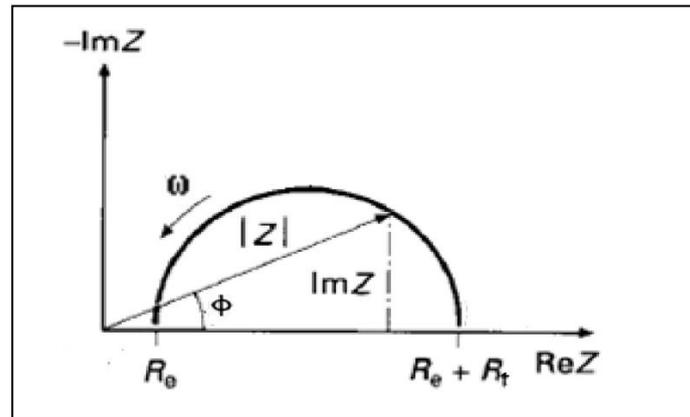
$$C_{dl} = \frac{1}{R_T 2\pi f_c} \quad (II.27)$$

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

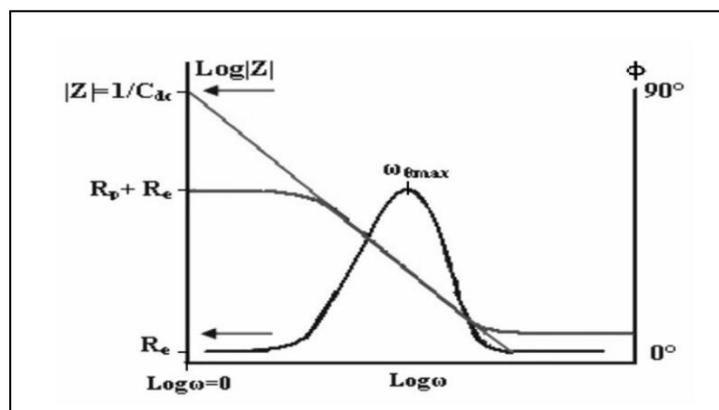
L'efficacité inhibitrice de corrosion est calculée à partir de la résistance de transfert de charges selon la relation :

$$E\% = \frac{R_T - R_{T0}}{R_T} \times 100 \quad (II.28)$$

Où  $R_{T0}$  et  $R_T$  sont respectivement les valeurs des résistances de transfert de charges sans et avec addition de l'inhibiteur.



**Figure II.10.** Diagramme de Nyquist correspondant à une interface électrode/solution



**Figure II.11.** Diagramme de Bode correspondant à une interface électrode/solution.

#### II.4.2.4. Utilisation de schémas électriques équivalents

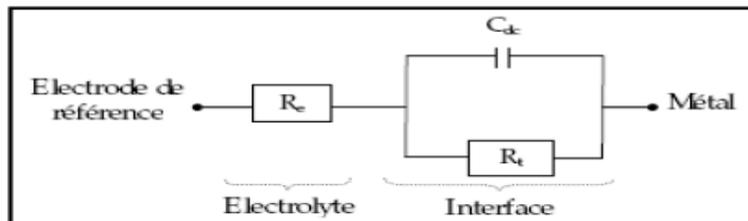
L'impédance d'un système électrochimique, peut être assimilée par analogie à une impédance électrique. Les différents processus se déroulant à l'interface électrode/électrolyte peuvent être modélisés par la construction d'un circuit électrique équivalent.

Signalons toutefois que l'interprétation des diagrammes d'impédance expérimentaux par l'intermédiaire de CEE doit respecter deux conditions :

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

En régime dynamique, une interface électrode/électrolyte simple se comporte comme un condensateur appelé condensateur de double couche interraciale et noté  $C_{dc}$ ; cette double

couche étant décrite par trois principaux modèles : Helmholtz, Gouy-Chapman et Stern [11,12]. Le comportement en régime dynamique d'une réaction redox en l'absence de gradient de concentration des espèces électroactives est donc analogue à celui du circuit électrique de la figure II.12, appelé circuit de Randles généralisé.



**Figure. II.12.** Circuit de Randles d'une interface électrochimique simple (cas d'une réaction redox avec transfert de charge sans diffusion).

Ce circuit comprend la résistance de transfert de charges ( $R_t$ ), la résistance de l'électrolyte ( $R_e$ ) qui représente la chute ohmique dans l'électrolyte entre les électrodes de travail et de référence lorsqu'un courant passe. Notons que  $C_{dc}$  et  $R_t$  sont introduites en parallèle pour rendre compte qu'au niveau de l'interface, l'établissement de la double couche (modification de la répartition des charges électriques à l'interface) et le transfert de charge (transfert d'électrons à travers l'interface et qui est dû aux réactions électrochimiques) s'effectuent simultanément.

#### II.4.2.5. Interprétation des diagrammes de Nyquist :

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

- La résistance d'impédance  $R$ , uniquement modélisée par sa partie réelle (indépendante de la pulsation).

- La capacité d'impédance :  $Z_c = \frac{-j}{C\omega}$  (II.29)

- L'inductance d'impédance :  $Z_l = jL\omega$  (II.30)

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

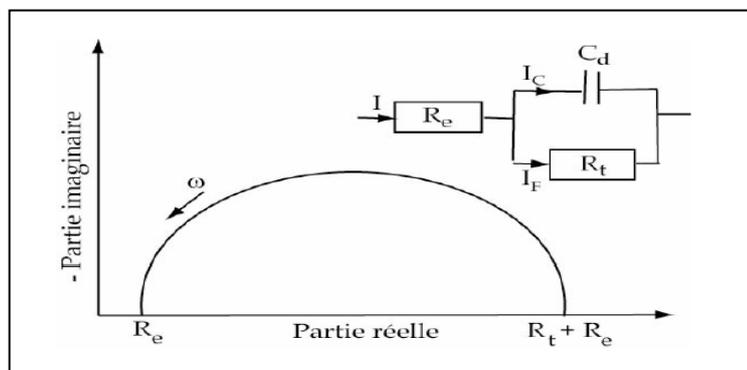
- Tous les éléments du circuit doivent avoir une signification physique précise, associée aux propriétés physiques du système;
- Le spectre simulé à partir du CEE doit être le plus fidèle possible au spectre expérimentale et l'erreur ne doit pas présenter de caractère systématique en fonction de la fréquence.

### b.1. Transfert de charges :

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

$$I = I_F + I_C \quad (II. 31)$$

L'interface peut être représentée, dans le cas de perturbations de faibles amplitudes, par un arc de cercle dans le plan de Nyquist, et être modélisée par un circuit électrique équivalent, dit de Randles (figure II.13) [13 ,14].



**Figure II. 13:** Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas d'un processus de transfert de charges et circuit électrique équivalent (d'après [15]).

La résistance  $R_e$  du circuit de Randles correspond à la résistance de l'électrolyte de conductivité finie. Sur le diagramme de Nyquist, lorsque la fréquence tend vers l'infini ( $\omega \rightarrow \infty$ ), la valeur de l'impédance totale du système correspond uniquement à la résistance de l'électrolyte.

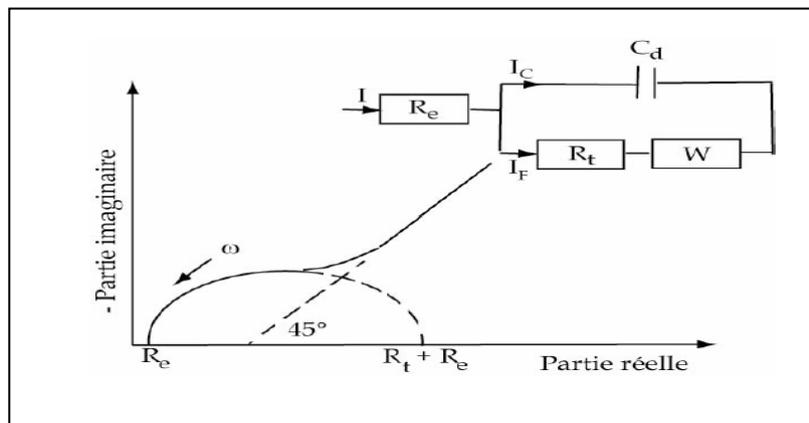
Le phénomène de charge de l'interface électrode/solution provoque l'apparition d'un courant capacitif (représenté par la capacité notée  $C_d$ ). La résistance de transfert de charges  $R_t$  est, quant à elle, traversée par le courant faradique. En absence de toute autre réaction que le transfert électronique,  $R_t$  est identifiée à la résistance de transfert de charge.

### b.2. Diffusion dans une couche d'épaisseur infinie :

Lorsque le transport de matière à l'intérieur d'une couche d'épaisseur infinie limite l'oxydation du métal, l'impédance, dans le plan de Nyquist, est représentée par une boucle capacitive, liée au transfert de charge, pour les hautes fréquences et par une droite formant un angle de  $45^\circ$  avec l'axe des abscisses pour les basses fréquences (figure II.14).

Celle-ci correspond à la diffusion des espèces à travers la couche d'épaisseur infinie (à travers l'électrolyte immobile par exemple).

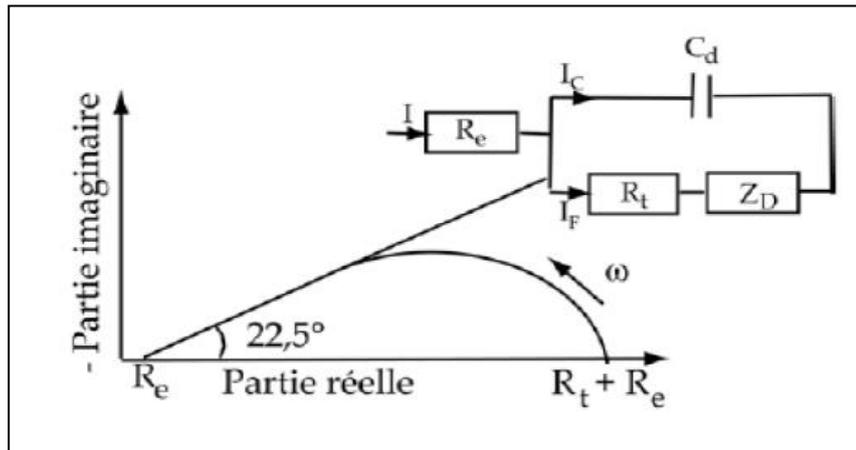
Le schéma électrique de l'impédance totale correspond à une capacité (celle de la double couche,  $C_d$ ) en parallèle avec l'impédance de diffusion,  $W$ , montée en série avec la résistance de transfert de charges,  $R_t$ .



**Figure II. 14 :** Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas où la diffusion à travers une couche infinie est le processus limitant la corrosion et circuit électrique équivalent (d'après [15]).

### b.3. Electrode poreuse :

Lorsque la couche formée à l'interface métal/électrolyte est poreuse, la diffusion à travers cette dernière peut être le processus limitant. Dans ce cas, le diagramme d'impédance représenté dans le plan de Nyquist présente une droite de diffusion en hautes fréquences, qui forme un angle de  $22,5^\circ$  avec l'axe des abscisses (figure II.15) [16].

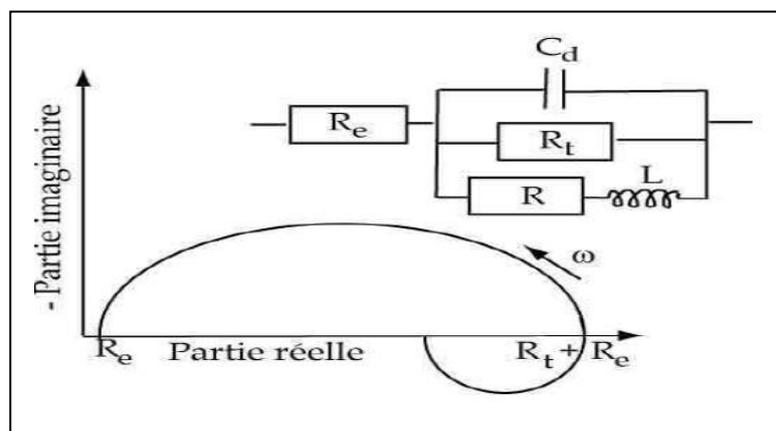


**Figure II. 15 :** Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, d'une électrode poreuse et circuit électrique équivalent [17,18].

L'impédance de Warburg,  $W$ , est alors remplacée dans le circuit électrique équivalent, par l'impédance de diffusion à travers des pores macroscopiques, notée  $ZD$  [17]. Cette grandeur tient compte de l'épaisseur de la couche de diffusion ainsi que du coefficient de diffusion de l'espèce diffusante à travers la couche. L'allure du diagramme d'impédance peut également donner des informations sur la géométrie des pores de la couche [18]. Cependant, la modélisation de la géométrie des pores est complexe.

#### b.4. Etape d'adsorption :

Dans les processus de corrosion, une étape intermédiaire d'adsorption d'une espèce peut avoir lieu à l'électrode. Celle-ci se manifeste sur le diagramme d'impédance, représenté dans le plan de Nyquist, par une boucle inductive (figure II.16) [19]. Elle est modélisée par une résistance  $R$  et une inductance  $L$  en parallèle avec le circuit de Randles [20].

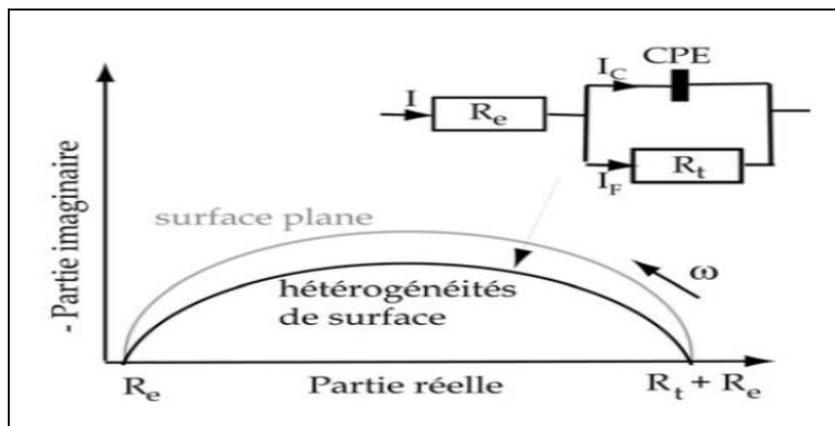


**Figure II.16 :** Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, d'une espèce adsorbée à la surface d'une électrode et schéma électrique équivalent [21].

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

### II.3.2.3. Hétérogénéités de surface :

Dans certains cas, la modélisation, par un circuit électrique équivalent, de la boucle capacitive en hautes fréquences est difficile à cause de la présence d'hétérogénéités à la surface de l'électrode [22]. Les sites de réaction ne sont alors pas uniformément distribués et le demi-cercle représentant la résistance de transfert de charges et la capacité de la double couche dans le plan de Nyquist est aplati (figure II.17) [23]. La modélisation du comportement de la double couche par une capacité devient imparfaite. Il convient alors d'ajouter à cette capacité une constante de temps, nommée élément de phase constante (CPE), qui est représentée par la valeur  $n$  [24]. Si  $n$  est proche de 0, la CPE représente une résistance, si elle est proche de -1, le comportement est celle d'une inductance et enfin pour  $n = 0,5$ , le résultat est équivalent à l'impédance de diffusion de Warburg [25, 26].



**Figure II. 17.** Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique d'une électrode de surface hétérogène et circuit électrique équivalent (d'après [26]).

Il faut préciser que plusieurs représentations existent dans la littérature pour décrire l'impédance d'un CPE. Dans cette étude, les CPE utilisés sont définis selon [26] par l'équation (III.32) :

$$Z_{CPE}(\omega) = Y^{-1}(j\omega)^{-n} \quad (II.32)$$

Où  $Y$  est une constante ayant pour unité  $\Omega^{-1} \cdot m^{-2} \cdot s^n$  et ( $0 < n < 1$ ) traduit la non-idéalité par rapport à une capacité pure ( $n = 1$ ).

## II.5. Techniques d'analyses de surface

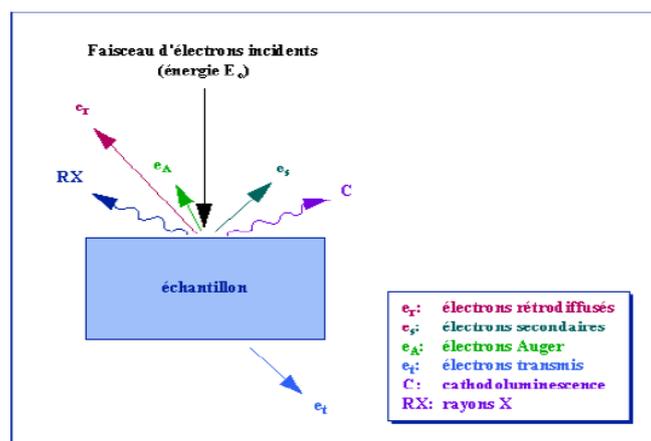
### II.5.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

L'inspection visuelle par les méthodes optiques (microscopie optique, électronique.....) est aussi nécessaire pour le suivi et l'interprétation des phénomènes de corrosion. La microscopie électronique à balayage (MEB) est la méthode la plus utilisée pour observer la topographie d'une surface en utilisant un faisceau d'électrons.

Le microscope électronique à balayage (MEB ou SEM pour les Anglo-Saxons) constitue un excellent prolongement de la microscopie optique. Il possède en effet deux avantages importants :

- L'obtention de forts grossissements, jusqu'à 150 000 en format photo, ce qui peut correspondre à 600 000 sur un écran.
- Une profondeur de champ très importante : environ cent fois celle de la microscopie optique à même grossissement, ce qui autorise la réalisation d'images sur des échantillons non plans. C'est un faisceau très fin d'électrons, monocinétique, qui balaie la surface d'un échantillon où se produisent des interactions détectées par un capteur qui contrôle la brillance d'un oscilloscope cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau d'électrons.

Les deux principaux signaux utilisés en MEB pour la formation des images sont les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés (Figure II.18).



**Figure. II .18.** Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau incident et la surface de l'échantillon.

### II.5.1.1.Principe

Le principe du balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Les microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon.

La microscopie électronique à balayage (MEB) est la méthode la plus utilisée pour observer la topographie d'une surface en utilisant un faisceau d'électrons.

### II.5.1.2.Conditions opératoires

Les observations ont été effectuées au centre de recherche scientifique et technique en analyses physico-chimiques (CRAPC) sur un microscope électronique à balayage couplée à la microanalyse X(MEB-EDX) Quanta 250 à filament de tungstène de la compagnie FEI, qui fonctionne en mode ESEM. c'est un microscope électronique à balayage très sophistiqué qui apporte une solution de pointe utilisée par les plus grands chercheurs dans un large éventail de domaines pour explorer les propriétés des matériaux à l'échelle nanométrique.

La tension d'accélération est fixée à 20kV. L'ensemble est équipé d'un système complet de microanalyse-X (détecteur EDX-EDAX) et d'un détecteur des électrons rétrodiffusés. Il permet de donner la composition chimique de l'échantillon avec une limite de détection allant jusqu'au Bore. Le volume analysé est de l'ordre de  $\mu\text{m}^3$ . Les Images en électrons secondaires ou rétrodiffusés (informations topographiques + contraste de composition) avec une résolution latérale de quelques 1/10 de  $\mu\text{m}$  environ (grandissement jusqu'à 20 000).

L'interaction du faisceau d'électrons du microscope avec un solide, peut conduire à l'excitation des atomes constituant l'échantillon. Leur retour à l'état fondamental s'accompagne d'une libération d'énergie, avec production de rayons X secondaires caractéristiques des atomes des éléments excités. L'analyse des pics fournis par le spectromètre renseigne sur la composition de l'échantillon.

## II.6. Conclusion

L'étude des inhibiteurs de corrosion peut s'effectuer par de nombreuses façons. Dans notre travail, on a utilisé les méthodes électrochimiques (courbes de polarisation et de spectroscopie d'impédance électrochimique). Les analyses de surface sont effectuées par la microscopie électronique à balayage(MEB).

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

**Références chapitre II.**

- [1] www.steelguru.com.
- [2] W.B. Rossiter, F. J. Hamilton, *Electrochemical methods*, vol.2, New-York: John Wiley & sons, Inc, 904, P. ISBN:0-471-08027-6 (vol.2), (1986).
- [3] M .Stern. et Geary A.L, (1957).“Electrochemical PolarizationI . A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves”. *Journal of electrochemical society*. Vol 104, pp. 56-63.
- [4] C. Gabrielli., Beitone L., Mace C., Ostermann E. et Perrot H, (2007) “On the behaviour of copper in oxalic acid solutions”.*Electrochimica Acta*. Vol 52, pp. 6012-6022.
- [5] G. Levich, *Physicochemical Hydrodynamics*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, (1962).
- [6] P. Monk, R. Mortimer, D. Rosseinsky, *Electrochromism: fundamentals and applications*: Wiley-VCH.(2008).
- [7] A. Bard, L. Faulkner, *Electrochemical methods: Fundamentals and applications*. John Miley & sons, Inc. (2001).
- [8] C. Ribaut, *Elaboration d'un biocapteur cellulaire impédance métrique pour la mesure des changements physiologiques affectant la cellule parasitée*, thèse, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier (2008).
- [9] C Gabrielli (1991). “Les 1001 utilisations des fonctions de transfert en électrochimie - Spectra 2000. 19, pp.24–34.
- [10] T. Tsuru, S. Haruyama, B. Gijustu, (1978) “Corrosion monitor based on impedance method; construction and its application to homogeneous corrosion”.*Journal of the Japan Society of Corrosion Engineering*. Vol 27, pp. 573-579.
- [11] J. Diard, B. Gorrec, C. Montella, *Cinétique électrochimique*, Paris (1996).
- [12] D. Landolt, *Corrosion et Chimie de Surface des Métaux. Traité des matériaux*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1993).
- [13] K. Joncoux-Chabrol, J.P. Bonino, M.J. Menu, M. Gressier, N. Pébère, (2012). “Improvement of barrier properties of a hybrid sol–gel coating by incorporation of synthetic talc-like phyllosilicates for corrosion protection of a carbon steel”. *Surface and Coatings Technology*. Vol 206, pp. 2884–2891.
- [14] Y. Surme., Gurten A.A., Bayol E. et Ersoy E, (2009). “Systematic corrosion investigation of various Cu–Sn alloys electrodeposited on mild steel in acidic solution: dependence of alloy composition”. *Journal of Alloys and Compounds*. Vol 485, pp. 98-103.
- [15] B. Trachli,(2001). Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris 6), Université IBN Tofail (Maroc),

- [16] K. Rahmouni,(2005). Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris 6) , Université IBN Tofail, (Maroc).
- [17] L.M. Gassa., J.R. Vilche, M. Ebert., K. Juttner, W.J. Lorenz, (1990). “Electrochemical impedance spectroscopy on porous electrodes”. Journal of Applied Electrochemistry. Vol 20, pp.677-685.
- [18] O.E. Barcia, D'Elia. E, Frateur. I, Mattos O.R, Pebere N. et Tribollet. B, (2002) “Application of the impedance model of de Levie for the characterization of porous electrodes”. Electrochimica. Acta. Vol 47, pp.2109-2116.
- [19] C. Gabrielli. et Keddam M, (1996). “Contribution of electrochemical impedance spectroscopy to the investigation of the electrochemical kinetics”. Electrochimica Acta. Vol 41, pp. 957-965.
- [20] M. Jafarian., F. Gobal, I. Danaee, R. Biabani, M.G. Mahjani, (2008) “Electrochemical studies of the pitting corrosion of tin in citric acid solution containing Cl<sup>-</sup>”. Electrochimica Acta. Vol 53, pp. 4528-4536.
- [21] P. Li., T.C. Tan, J. Lee, (1996). “Impedance spectra of the anodic dissolution of mild steel in sulfuric acid” . Corros. Sci. Vol 38, pp. 1935-1955.
- [22] G.J. Brug, A.L.G. Vandeneeden., M. Sluytersrehabach, J.H Sluyters, J. Electroanal. Chem, 176 (1984) 275-295.
- [23] D. Landolt, Traité des Matériaux, publié par Presses polytechniques et universitaires romandes (1993b).
- [24] R. de Levie, “On the impedance of electrodes with rough interfaces”. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry. Vol 261, pp.1-9.
- [25] P. Zoltowski, (1998 )“On the electrical capacitance of interfaces exhibiting constant phase element behaviour.”Journal of Electroanalytical Chemistry. Vol 443,pp. 149-154.
- [26] B.A. Boukamp, den Otter M.W. et Bouwmeester H.J.M, J. (2004) “Transport processes in mixed conducting oxides: combining time domain experiments and frequency domain analysis”. Journal of Solid State Electrochemistry. Vol 8, pp. 592-598.

***CHAPITRE III***

***ETUDE DE L'INHIBITION DE LA***

***CORROSION DE L'ACIER AU***

***CARBONE ET DE ZINC ALLIE PAR***

***DES COMPOSES ORGANIQUES***

### III.1. Introduction

Les inhibiteurs de la corrosion sont des substances qui, par leur action à la surface métal-milieu, retardent un ou plusieurs processus électrochimiques de la corrosion. Ils diminuent ainsi l'agressivité du milieu. Dans ce chapitre nous commençons par une présentation des études effectuées sur l'inhibition de corrosion de l'acier au carbone et de zinc puis nous présentons nos résultats sur l'étude de l'inhibition de la corrosion du zinc allié et de l'acier au carbone par l'acétanilide (AC) et de Para hydroxy acétanilide (PHA) dans un milieu de Na Cl à 3%.

#### III.2.1. Etude de l'inhibition de corrosion du zinc par de composés organiques:

Le zinc métallique a de nombreux usages. Son utilisation s'étend à différents domaines, à savoir la construction, l'agriculture, l'électroménager, l'automobile, les équipements industriels, etc.

L'inhibition de la corrosion du zinc en milieu NaCl a fait l'objet de nombreuses études dans lesquelles différentes techniques ont été utilisées. Nous citons ici quelques résultats.

Chung et al (2000) ont étudiées La résistance à la corrosion et l'information structurale des produits de corrosion atmosphérique au zinc au stade initial à l'aide de la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) ex-situ dans le méthanol et de l'absorption X étendue. La résistance à la corrosion du zinc exposé à l'air à 100% HR pendant 48 h a été trouvée trois fois plus grande que celle du zinc exposé à un air de 95% HR. Les données EXAFS révèlent que l'hydrozincite et l'hydroxyde de zinc amorphe sont des produits de corrosion du zinc exposés à des atmosphères de 100% HR et 95% HR [1].

Chen et al (2008) ont étudiées Les effets initiaux de la corrosion et de l'étalement secondaire pendant la corrosion induite par les particules de NaCl sur le zinc, en utilisant la micro spectroscopie FTIR in situ et ex situ, la microscopie optique et SEM / EDAX. L'effet d'étalement secondaire qui se produit lors de l'introduction d'air humide sur les surfaces de zinc déposées par Na Cl dépend fortement de la teneur en CO<sub>2</sub> et en SO<sub>2</sub> de l'air introduit. Le niveau ambiant de CO<sub>2</sub> (350 ppm) a entraîné un effet d'étalement relativement faible, tandis que le niveau inférieur de CO<sub>2</sub> (<5 ppm) a entraîné une propagation beaucoup plus rapide sur une plus grande surface. En présence de SO<sub>2</sub>, l'effet d'étalement secondaire était absent ce qui pourrait limiter le processus cathodique dans ce cas [2].

Aghzzaf et al (2013) ont étudiées Les performances d'inhibition de la corrosion du zinc immergé dans une solution de NaCl 0,1 M avec et sans  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Na}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}$  échangés beidellite (BDT) argile minérale prélevée dans le bassin d'Agadir (Maroc) par mesures potentiodynamiques et spectroscopie d'impédance électrochimique. Les résultats d'EIS et l'analyse de surface montrent que le  $\text{Ca}^{2+}$ -BDT agit comme un inhibiteur efficace sur la surface du zinc en modifiant les paramètres physico-chimiques de l'électrolyte près de la surface. La réaction d'échange dans le BDT implique la diminution de la concentration ou la «suppression» de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  et  $\text{Cl}^-$  ions près de la surface du zinc [3].

Shkirskiy et al (2015) ont étudiées L'effet d'inhibition de la corrosion et l'effet d'accélération de la l-cystéine sur la corrosion de Zinc. Un plateau de dissolution Zn anodique a été découvert dans la branche cathodique de la courbe de polarisation, cachée par le grand courant cathodique. L'effet de la l-cystéine à toutes les valeurs de pH et toutes les concentrations était d'augmenter le courant du plateau. L'effet était le plus prononcé à pH suggérant une synergie entre l'hydroxyde et la l-cystéine. En raison de la présence du courant de plateau de Zn, l'extrapolation de Tafel a entraîné une mauvaise estimation des courants de corrosion [4].

MAJA et al(1993) ont étudiés La corrosion du zinc dans le chlorure d'ammonium. A la fois pur et contenant divers composés organiques, au moyen de méthodes analytiques et électrochimiques comme la détermination du zinc dissous et l'hydrogène a évolué. Les résultats obtenus dans une région potentielle proche du potentiel de corrosion du zinc ont montré que la réaction cathodique de la décharge d'hydrogène ne correspond pas à une simple loi exponentielle parce que le coefficient Tafel semble dépendre du potentiel de l'électrode. Les tests expérimentaux ont prouvé que seulement cinq des 25 substances organiques testées se sont comportées comme des inhibiteurs de corrosion du zinc (NDA, POELE, FORAFAC, TTH et TRITON dans l'ordre décroissant de l'influence) [5].

Deyab(2015) a été testé Le polyoxyéthylène (40) nonylphényléther comme tensioactif non ionique (PNE) comme inhibiteur de la corrosion du zinc dans l'électrolyte alcalin (KOH 7,0 M) par polarisation potentiodynamique avec des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). Les résultats montrent que le tensioactif PNE inhibe la corrosion du zinc dans une solution de KOH à 7,0 M et indique que la capacité d'inhibition augmente avec la concentration de tensioactif PNE.. L'agent tensioactif PNE agit comme un inhibiteur de type mixte par adsorption physique. Cette adsorption obéit à l'isotherme d'adsorption de Freundlich [6].

Nady (2016) a étudié La corrosion et l'inhibition de la corrosion de l'électrode de zinc dans une solution de chlorure neutre en utilisant des techniques électrochimiques. L'augmentation de la concentration de chlorure conduit à une augmentation de la vitesse de corrosion de l'électrode. Les caractéristiques d'inhibition de la corrosion de la tricine (N- (Tri (hydroxyméthyl) méthyl) glycine) ont été étudiées en tant qu'inhibiteur vert écologique pour le contrôle de la corrosion de l'électrode de zinc dans une solution corrosive NaCl 0,5 M utilisant la polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Techniques La tricine a fourni une efficacité d'inhibition de 86,7% à 3 mM qui a augmenté jusqu'à environ 90% avec 10 mM. Le mécanisme d'inhibition de la corrosion des couches protectrices est également discuté. L'adsorption de Tricine sur la surface métallique obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Les mesures de polarisation ont montré que la Tricine agissait comme un inhibiteur anodique dans une solution de NaCl et que les molécules inhibitrices suivaient l'adsorption physique à la surface du zinc [7].

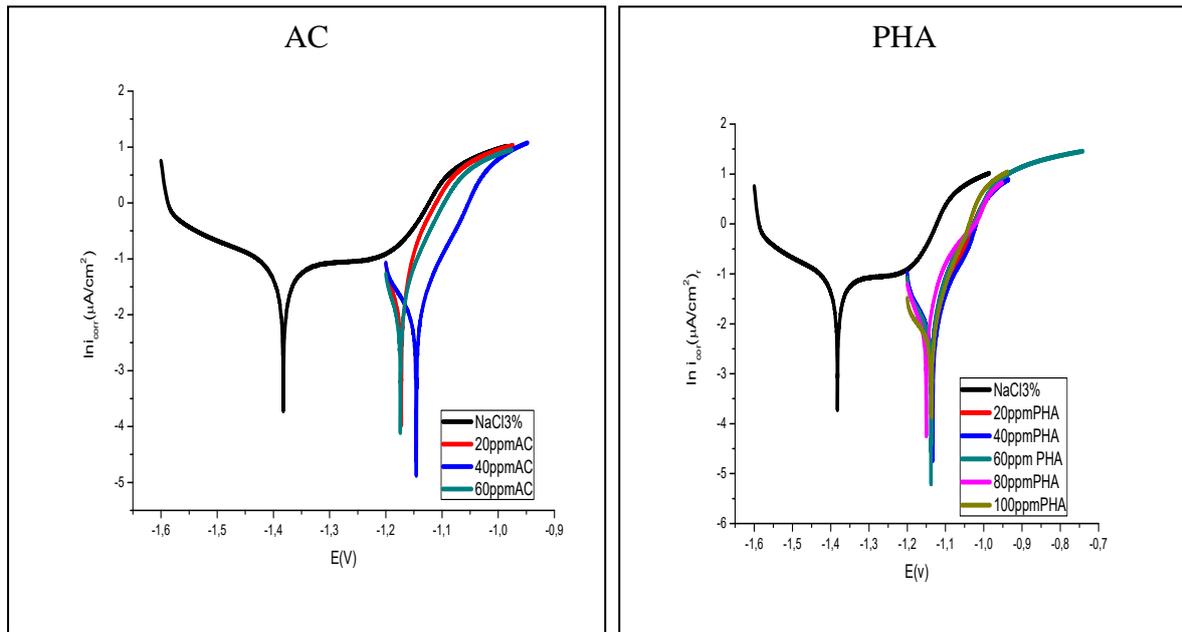
### **III.2.2. Nos résultats sur l'étude de l'inhibition de la corrosion du zinc allié par l'acétanilide(AC) et de Para hydroxyl acétanilide (PHA)**

Dans la même objectif de l'étude de l'inhibition de zinc, nous nous sommes intéressés dans notre travail à l'effet de deux composés organiques synthétisés qui sont l'acétanilide et le para hydroxy acétanilide.

Le pouvoir inhibiteur de ces composés organiques sera évalué en utilisant différentes techniques : l'extrapolation des droites de Tafel à partir du tracé des courbes intensité-potentiel et des diagrammes d'impédance de type Nyquist et Bode. Puis, nous avons calculé certaines valeurs thermodynamiques du processus d'adsorption ( $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ) à partir des isothermes d'adsorption et l'étude de l'effet de température. Pour compléter ces méthodes de base et afin de visualiser le film protecteur, nous avons utilisé le microscope électronique à balayage (MEB).

#### **III.2.2. 1.Courbes de polarisation**

La figure .III.1. Présente les courbes de polarisation pour le zinc allié dans une solution de NaCl à 3% en l'absence et en présence des différentes concentrations d'AC(a) et de PHA(b) à 25°C.



**Figure III.1.** Les courbes de polarisation de zinc alliée dans 3% NaCl en l'absence et en présence de différentes concentrations d'inhibiteurs AC et PHA à 25°C.

Sur les représentations  $\log I = f(E)$  (figure III.1), on distingue deux parties pour chaque courbe. Une partie cathodique qui correspond à la réaction de réduction de l'oxygène à la surface du zinc, et une partie anodique qui représente l'oxydation du zinc.

Les valeurs de densité de courant de corrosion ( $i_{corr}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ), les pentes de Tafel cathodique et anodique ( $B_c$  et  $B_a$ ), l'efficacité d'inhibition  $E$  (%) et le taux de recouvrement ( $\theta$ ) pour différentes concentrations des composés AC et PHA en milieu NaCl à 3% sont rassemblées dans le tableau III.1.

L'efficacité inhibitrice ( $E\%$ ) et le taux de recouvrement ( $\theta$ ) sont donnés par les équations suivants [8]:

$$\theta = \frac{i_{corr} - i_{corr(inh)}}{i_{corr}} \quad (III.1)$$

$$\%E = \theta \times 100 \quad (III.2)$$

$\Theta$  = le taux de recouvrement d'inhibiteur sur la surface métallique;

$i_{corr}$  = valeurs de densité de courant de corrosion de l'acier sans inhibiteur et

$i_{corr(inh)}$  = valeurs de densité de courant de corrosion de l'acier avec inhibiteur.

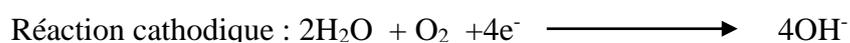
**Tableau III. 1** : Paramètres électrochimiques et efficacités inhibitrices de la corrosion de zinc allié dans 3%NaCl avec et sans inhibiteur AC et PHA à 25°C.

	C(ppm)	-E(i=0)(mv)	I <sub>corr</sub> (A/cm <sup>2</sup> )	B <sub>a</sub> (mV)	-B <sub>c</sub> (mv)	Θ	E%
<b>Blanc</b>	0	1382.3	25.4	138.6	144.4		
<b>AC</b>	20	1172.0	7.2	14.6	29.4		
	40	1146.0	3.1	37.3	40.5	0.716	71.6
	60	1174.1	5.7	61.2	29.7	0.88	88.0
						0.7756	77.56
<b>PHA</b>	20	1135	6.2	49.5	70.9	0.7559	75.59
	40	1133	6.1	50.6	70.7	0.7598	75.98
	60	1137.9	5.6	30.7	64.9	0.7795	77.95
	80	1150.3	3.3	52.6	39.8	0.870	87.0
	100	1336.6	6.1	36.6	121.7	0.7598	75.98

L'analyse de données représentées dans le tableau III.1, montre clairement que les densités de courant de corrosion (I<sub>corr</sub>) diminuent au fur et à mesure que la concentration en AC et PHA croît, et que l'efficacité inhibitrice E(%) augmente avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur pour atteindre un maximum de 88% pour 40ppmAC et 87% pour 80ppm PHA. Au delà de 40ppm AC et 80ppm PHA, nous remarquons une diminution d'efficacité inhibitrice.

L'ajout de l'AC et le PHA au milieu corrosif entraîne une modification des valeurs des pentes de Tafel, indiquant que les deux réactions anodique et cathodique sont affectées.

En présence d'AC et PHA, le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs positives. Selon Ferreira et col. [9] et Li et col. [10], si le potentiel de corrosion en présence de l'inhibiteur se déplace d'une valeur supérieure à 85 mV par rapport au blanc, l'inhibiteur peut être considéré comme inhibiteur anodique ou cathodique. Dans notre cas, la variation du potentiel est supérieure à 85mV. Ce résultat nous amène à dire que l'AC et PHA sont des inhibiteurs de type anodique. Les potentiels de corrosion de l'électrode en présence d'inhibiteur tendent vers des valeurs plus anodiques comparées au potentiel de l'électrode sans inhibiteur. En absence d'inhibiteur, les réactions anodique et cathodique de zinc allié dans une solution sont caractérisées par oxydation de zinc et par réduction de l'oxygène dissous:

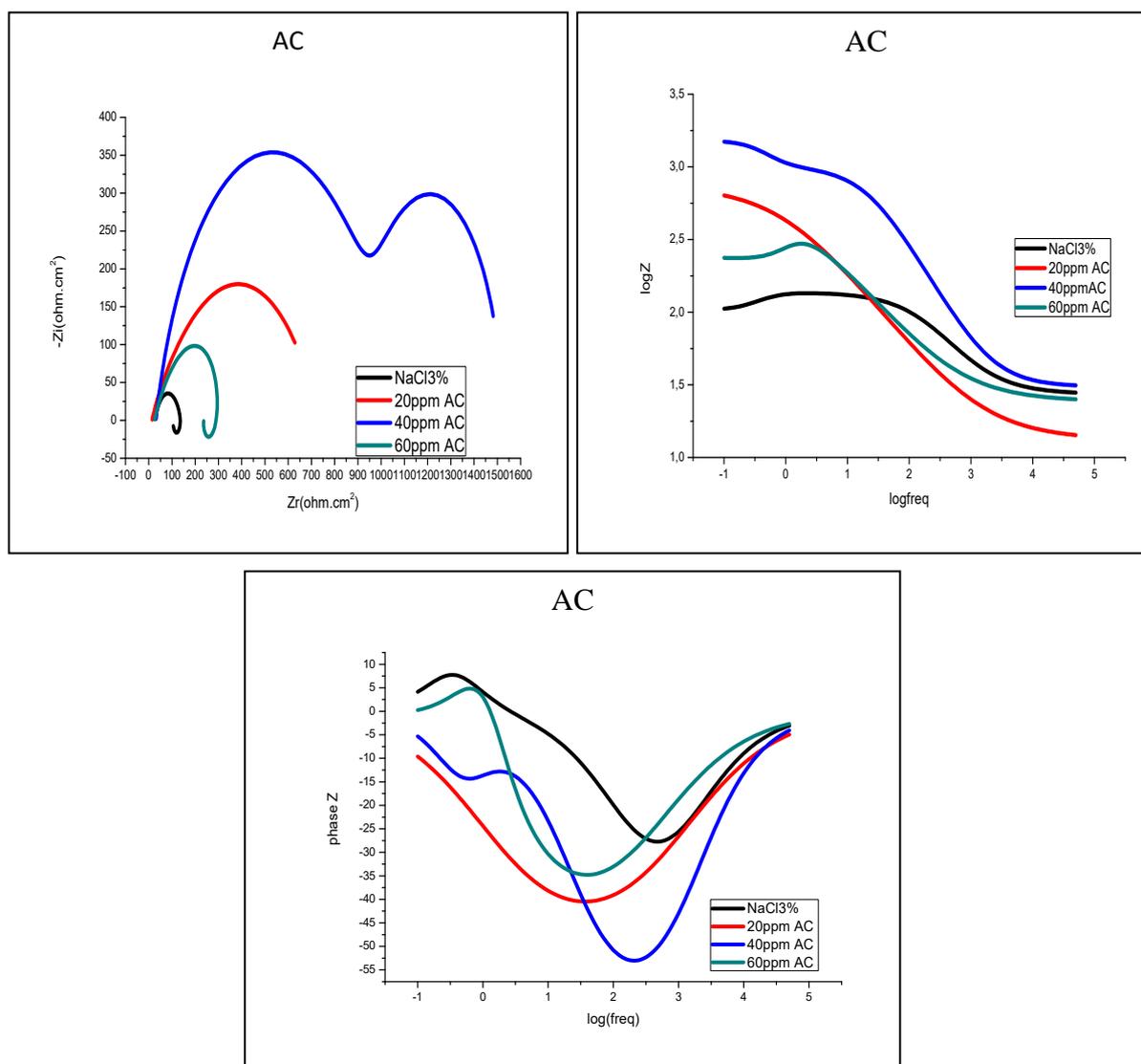


L'oxygène dissous diffuse vers la surface ou il génère des ions hydroxyde qui sont utilisés pour former l'hydroxyde de zinc, qui sous l'effet de l'oxydation se transforme en oxyde de zinc. Donc pour le zinc sans inhibiteur on remarque une zone de passivation dans la partie anodique et une zone de diffusion dans la partie cathodique.

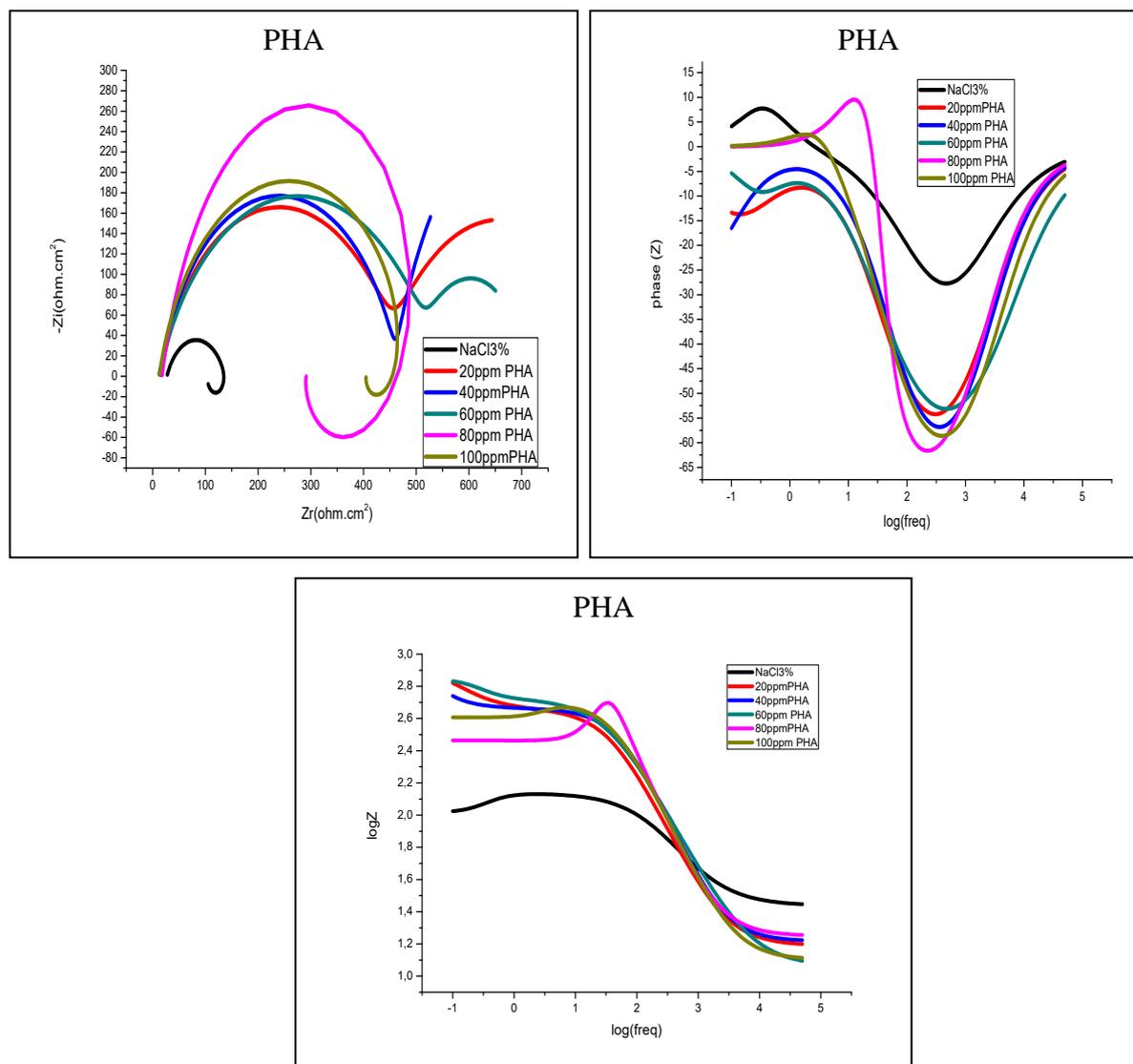
### III.2.2.2. La spectroscopie d'impédance électrochimique

L'impédance électrochimique est un outil puissant dans l'étude des phénomènes de corrosion et d'adsorption [11-12].elle a été étudiée dans le but de compléter la compréhension des mécanismes de corrosion et d'inhibition de zinc allié en milieu NaCl à 3%.

La figure III.2 et la figure III.3 représente les diagrammes d'impédance et Bode pour le zinc allié dans une solution de NaCl3% en absence et en présence des différentes concentrations d'AC et PHA à 298 K.



**Figure III.2.** Diagrammes de Nyquist et Bode de zinc allié dans NaCl à 3% pour différentes concentrations d'inhibiteur AC à 25°C.



**Figure III.3.** Diagrammes de Nyquist et Bode de zinc allié dans NaCl à 3% pour différentes concentrations d'inhibiteur PHA à 25°C.

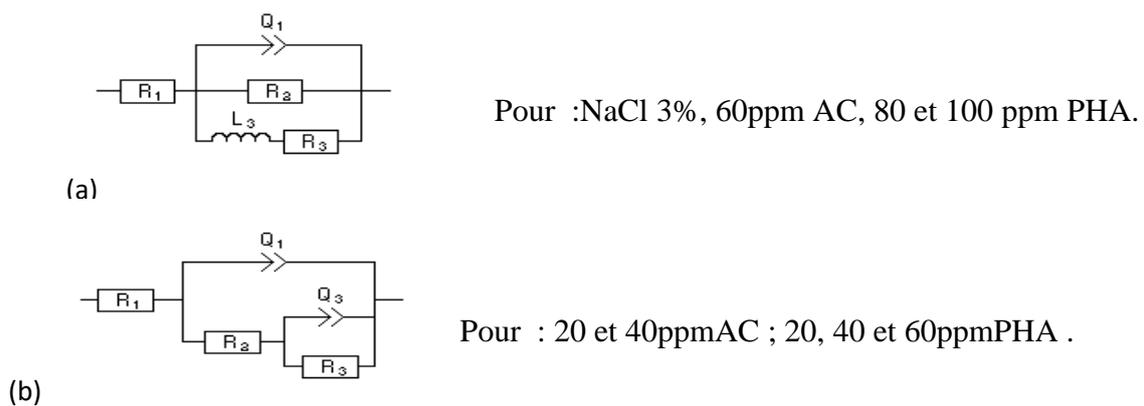
Nous remarquons que :

Pour 0ppm inhibiteur (sans inhibiteur), la boucle aux hautes fréquences peut être attribuée au transfert de charge à l'interface et la boucle aux basses fréquences à la diffusion de l'oxygène dissous à travers les produits de corrosion [13]. Les produits de corrosion peuvent en effet jouer le rôle d'inhibiteur de corrosion par limitation de la réduction d'oxygène. Dès l'immersion de l'échantillon, la surface du métal montre deux zones, l'une anodique et l'autre cathodique. La première est rapidement recouverte d'une couche épaisse de produits de corrosion, dont laquelle le métal subit une corrosion importante. La seconde est

constituée par la surface exempte de traces de corrosion. Un model a donc été imaginé prenant en considération la formation de ces zones, il est présenté dans la figure (III.4). Les branches anodiques composées d'une résistance électrique  $R_t$ , traduit les processus d'oxydation de zinc allié. La branche cathodique composée d'une résistance électrique  $R_c$  en série avec une inductance  $L$  traduisant le processus de réduction de l'oxygène limité partiellement ou totalement par le transport de masse. La capacité de la double couche électrique est souvent considérée comme non idéal, c'est-à-dire qu'on envisage l'existence d'une perte d'énergie le diélectrique.

Pour les concentrations 60ppmAC, 80 et 100ppmPHA, (Figure (III.4.a), les courbes se composent de deux boucles, une grande boucle capacitive à hautes fréquences (HF), et une petite boucle inductive aux basses fréquences (BF). La boucle capacitive à hautes fréquences (HF) est généralement liée au transfert de charge du processus de corrosion et au comportement de double couche. En revanche, la boucle inductive à basses fréquences (BF) peut être attribuée au processus de relaxation obtenu par des espèces d'adsorption comme les espèces inhibitrices [14] sur la surface de l'électrode.

Alors que pour 20 et 40ppm AC, 20,40 et 60ppm PHA, on observe deux boucles capacitives. La boucle aux hautes fréquences peut être attribuée au transfert de charges, la boucle intermédiaire et celle aux basses fréquences correspondent respectivement au phénomène d'adsorption et au mécanisme diffusion-convection [15]. Le circuit équivalent donnant la réponse de l'interface électrochimique est présenté dans la figure III.4.b.



**Figure III.4.** Le circuit équivalent simule les données d'impédance pour le zinc allié sans et avec AC et PHA.

Les circuits sont constitués de la résistance d'électrolyte ( $R_s$ ), d'un élément à phase constante (CPE), utilisé à la place de la capacité de la double couche (Cdl) pour rendre compte des inhomogénéités de surface [16-17], positionné en parallèle à une résistance de transfert de charge ( $R_t$ ). L'élément à phase constante (CPE), comprenant respectivement un composé  $Q$  et un coefficient  $n$ . Le coefficient  $n$  peut caractériser différents phénomènes physiques comme les inhomogénéités de surface résultant des rugosités de surface, des impuretés, de l'adsorption de l'inhibiteur, de la formation d'une couche poreuse,... [18-19].  $R_3$  représente la résistance du film formé sur la surface de l'acier.  $L$  : représente l'inductance. L'impédance ( $Z$ ) de CPE est donnée avec l'expression [20-21] :

$$Z_{CPE} = Q^{-1}(j\omega)^{-n} \quad (\text{III.3})$$

Où  $Q$  est la constante CPE,  $\omega$  est la fréquence angulaire ( $\omega=2 \Pi f$ ),  $j = (-1)^{1/2}$  est le nombre imaginaire et  $n$  est l'exposant CPE. Les valeurs de  $n$  peuvent servir de mesure de l'hétérogénéité de surface [22-23].

$Q$  ont été calculées à partir de capacités ( $C$ ) et  $R_t$  en utilisant l'équation :

$$Q = \frac{(C \times R_t)^n}{R_t} \quad (\text{III.4})$$

Les valeurs de  $Q$  et  $n$ ,  $R_s$  et  $R_t$ , sont déterminées par ajustement, à l'aide du logiciel, des spectres d'impédance expérimentaux par rapport aux modèles obtenus par le circuit électrique équivalent. Dans tous les cas les paramètres déterminent à l'aide du logiciel, en utilisant les valeurs expérimentales et en postulant le circuit électrique équivalent ; ceci est vérifié sur le diagramme de Bode.

Les valeurs de la résistance de transfert de charge, de la capacité de la double couche, et de l'efficacité inhibitrice obtenues par spectroscopie d'impédance électrochimique sont regroupées dans le tableau III.2.

**Table III.2.** Paramètres électrochimiques d'impédance dans une solution de NaCl à 3% en l'absence et en présence des inhibiteurs AC et PHA à 25 ° c.

	C (ppm)	R <sub>s</sub> (ohm.cm <sup>2</sup> )	Q <sub>1</sub> (F/cm <sup>2</sup> )	a <sub>1</sub>	R <sub>ct</sub> (ohm.cm <sup>2</sup> )	Q <sub>3</sub> (F/cm <sup>2</sup> )	a <sub>3</sub>	R <sub>p</sub> (ohm.cm <sup>2</sup> )	L	E (%)
<b>0</b>	0	27.21	61.31e <sup>-6</sup>	0.7262	110.7	/	/	245.7	138	
<b>AC</b>	20	13.7	0.3454e <sup>-3</sup>	0.6068	384.6	0.4015e <sup>-3</sup>	0.6478	331.7	/	71.21
	40	30.43	21.11e <sup>-6</sup>	0.783	998.4	0.7559e <sup>-3</sup>	1	495	/	88.91
	60	24.22	0.3987e <sup>-3</sup>	0.588	452.4			425.3	77.66	75.53
<b>PHA</b>	20	15.37	26.51e <sup>-6</sup>	0.8118	445.8	3.941e <sup>-3</sup>	0.7962	411	/	75.16
	40	16.37	16.34e <sup>-6</sup>	0.8527	446.8	8.394e <sup>-3</sup>	0.8825	750.4	/	75.22
	60	11.37	31.88e <sup>-6</sup>	0.7523	526.4	3.688e <sup>-3</sup>	0.9999	165.2	/	78.97
	80	17.68	17.91e <sup>-6</sup>	0.8494	971.3	/	/	381.5	3.419	88.6
	100	12.55	18.7e <sup>-6</sup>	0.8354	500.4	/	/	1823	99.34	77.87

La valeur de la résistance de transfert de charge (R<sub>t</sub>) obtenue en absence d'inhibiteur témoigne de la dissolution de zinc dès les premières heures d'immersion et la valeur de la capacité de la double couche est de l'ordre de 61.31e<sup>-6</sup> F/cm<sup>2</sup> pour AC et 26.51e<sup>-6</sup> pour PHA, ceci est attribué généralement à une couche conductrice de produits de corrosion [24]. L'accroissement de la concentration d'AC et de PHA, se traduit par l'augmentation de la résistance de transfert de charge (R<sub>tc</sub>) et la diminution de la capacité de la double couche (C<sub>dl</sub>) jusqu'au l'obtention d'une concentration maximale de 40ppm AC 80ppm de PHA. Ceci est le résultat de la formation d'un film protecteur sur la surface du métal. La diminution de Q peut être liée à la diminution de la constante diélectrique et / ou à l'augmentation de l'épaisseur de la double couche [25]. En d'autres termes, en présence d'inhibiteurs, l'épaisseur de la double couche diminue et en changeant la couche d'oxyde ainsi, la valeur de Q diminue [26-23].

L'amélioration des propriétés du film se caractérise, sur le diagramme d'impédance, par une augmentation de la taille des boucles.

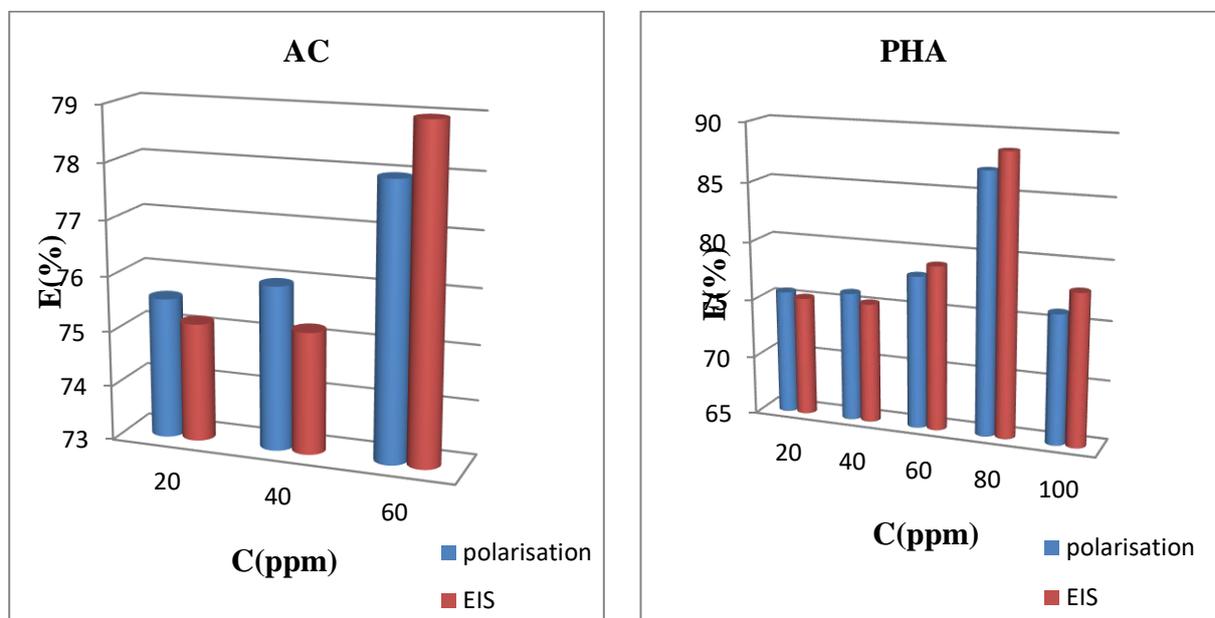
L'efficacité inhibitrice de la corrosion de zinc est calculée à partir des valeurs de la résistance de transfert de charge R<sub>ct</sub> selon la relation suivante :

$$E\% = \frac{R_{ct} - R_{ct}^0}{R_{ct}} \times 100 \quad (\text{III. 5})$$

Où R<sub>ct</sub><sup>0</sup> et R<sub>ct</sub> sont la résistance au transfert de charge en l'absence et en présence de l'inhibiteur respectivement [28(27)].

Après calcul, on obtient une valeur maximale de l'efficacité qui est attient 88.91% pour 40ppm AC et 88.6 pour 80ppm PHA.

La variation de l'efficacité inhibitrice calculée par les deux méthodes, à savoir les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique, en fonction de la concentration des composés AC et PHA en milieu NaCl à 3% est illustrée sur la figure .III.5.



**Figure .III.5.** Variation de l'efficacité inhibitrice d'AC et de PHA en fonction de sa concentration dans NaCl à 3% obtenue par les deux méthodes d'études.

Nous constatons qu'il y a un bon accord entre les valeurs déterminées par les courbes de polarisation et celles issues des mesures d'impédance électrochimique.

La double action de ces inhibiteurs est probablement due à la présence de groupement donneur d'électrons dans leurs structures moléculaires. La présence de paire d'électrons libres sur les atomes d'azote et des électrons  $\pi$  des noyaux aromatiques peut conduire à une conjugaison qui facilite l'adsorption de l'inhibiteur.

A partir des résultats obtenus, on observe que l'inhibiteur AC est plus efficace par rapport au inhibiteur PHA (figure.III.5).

Le composé AC doit leur efficacité à la présence du noyau benzénique qui apporte, en plus de la densité électronique, un poids supplémentaire qui contribue à stabiliser l'adsorption de la molécule. Par contre pour l'inhibiteur PHA, en dépit de la grande surface de la molécule, laquelle est souvent un facteur favorable pour une meilleure protection, on note une régression de l'efficacité d'inhibition. Ceci peut être expliqué si on introduit, en relation avec le pouvoir inhibiteur, les notions du gêne stérique et de la distribution électronique.

### III.2.2.3. Isothermes d'adsorptions

L'inhibition de la corrosion des métaux par les composés organiques est expliquée par leur adsorption sur la surface métallique. Les isothermes d'adsorption sont alors un complément important susceptible de déterminer le mode d'adsorption de ces composés organiques sur la surface. Afin d'obtenir l'isotherme, le taux de recouvrement de la surface métallique en fonction de la concentration en inhibiteur doit être obtenu.

Pour identifier le type d'adsorption correspondant à la présente étude, différents types d'isothermes ont été testés : Langmuir (Fig.III.6), Temkin (Fig.III.7) et Frumkin (Fig.III.8). Selon ces isothermes, le taux de recouvrement ( $\theta$ ) est relié à la concentration en inhibiteur  $C_{inh}$  par les équations suivantes:

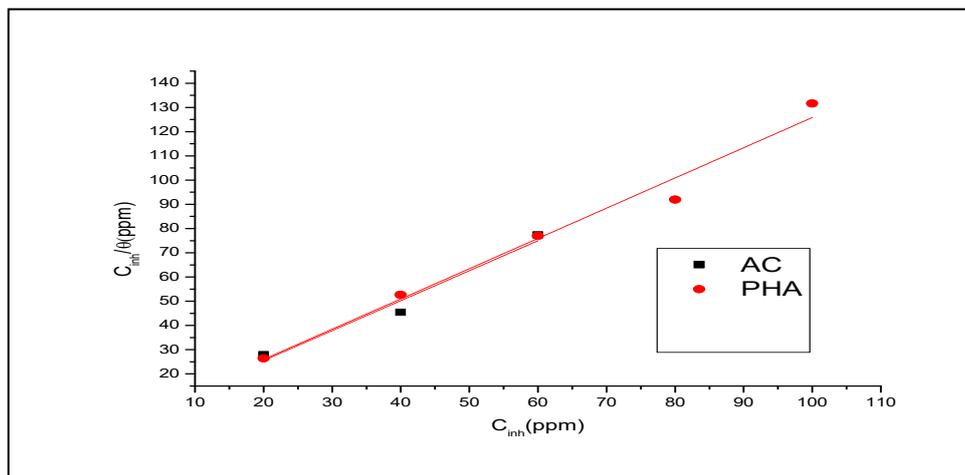
$$\theta = \frac{bC_{inh}}{1 + bC_{inh}} \quad \text{(Isotherme de Langmuir)(III. 6)}$$

$$\exp(-2a\theta) = KC_{inh} \quad \text{(Isotherme de Temkin) (III. 7)}$$

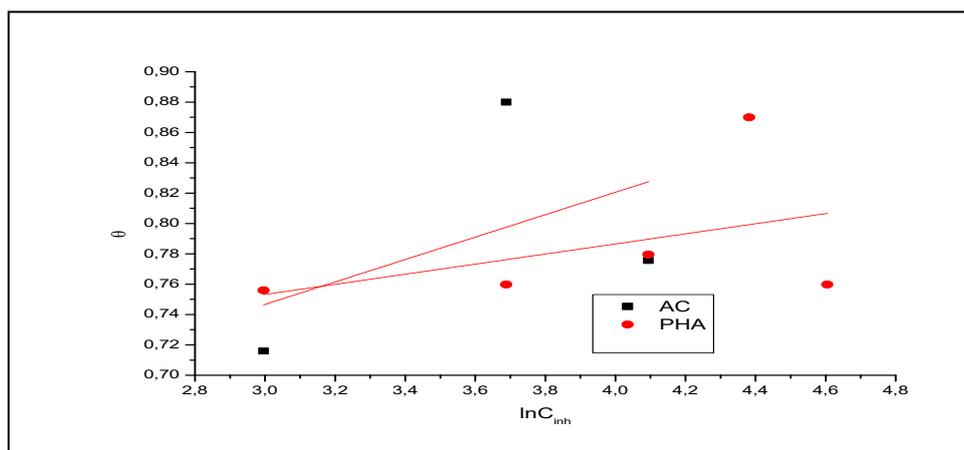
$$\left(\frac{\theta}{1 + \theta}\right) \exp(2a\theta) = KC_{inh} \quad \text{(Isotherme de Frumkin) (III. 8)}$$

b : Coefficient d'adsorption, K: Constante d'équilibre du processus d'adsorption

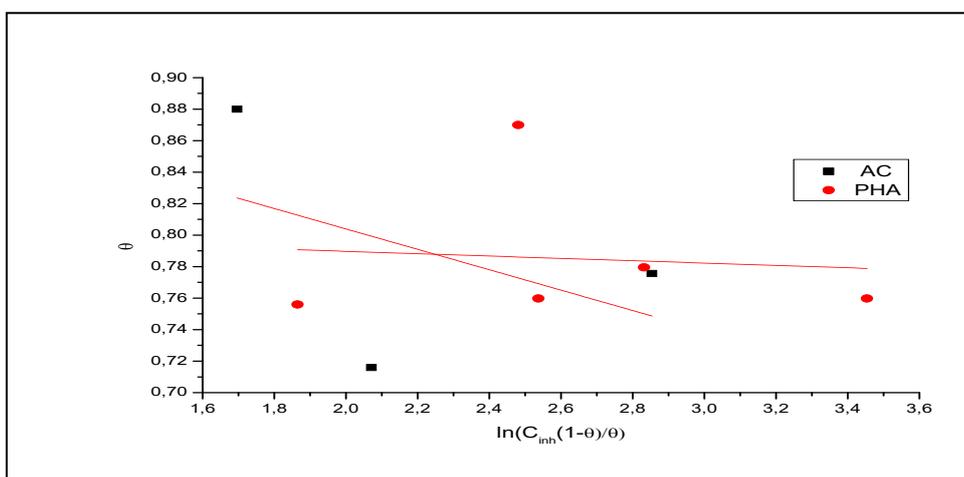
a : Constante d'interaction entre particules adsorbées,  $C_{inh}$  : Concentration de l'inhibiteur.



**Fig III.6** Isotherme d'adsorption de Langmuir de zinc allié dans NaCl à 3% en présence des inhibiteurs AC et PHA à 298 K.



**Figure III.7.** Isotherme d'adsorption de Temkin de zinc allié dans NaCl à 3% en présence des inhibiteurs AC et PHA à 25 °C



**Figure III.8.** Isotherme d'adsorption de Fremkin de zinc allié dans NaCl à 3% en présence des inhibiteurs AC et PHA à 25 °C

**Tableau III.3.** valeurs des  $R^2$  pour les isothermes de Langmuir, Temkin et Fremkin

Inh/ $R^2$	Isotherme de Langmuir	Isotherme de Temkin	Isotherme de Fremkin
AC	0.97	0.24	0.21
PHA	0.98	0.19	0.007

En se basant sur les valeurs de  $R^2$  (Tableau III.3), nous pouvons conclure que le model de Langmuir est le plus vérifié ou' le coefficient de corrélation est de 0,97 pour AC et de 0,98 pour PHA. La pente de la courbe est différente dans l'unité. Nous pouvons expliquer cet

écart sur la base de l'interaction entre les molécules adsorbées sur la surface métallique par les forces d'attraction ou de répulsion [29(28)].

La constante d'équilibre  $K_{ads}$  est liée à l'énergie libre standard d'adsorption ( $\Delta G_{ads}^0$ ) par l'équation suivante :

$$K_{ads} = \frac{1}{55.5} \exp\left(\frac{-\Delta G_{ads}^0}{RT}\right) \quad (III.9)$$

R : Constante des gaz parfaits, T : Température, 55,5 : Concentration de l'eau en solution (mole. l<sup>-1</sup>).

Après calcul, nous obtenons une valeur de  $\Delta G_{ads}^0$  égal à -10.44KJ / mol pour l'inhibiteur AC et -9.85KJ / mol pour le PHA.

Les valeurs négatives de  $\Delta G_{ads}^0$  indiquent que l'adsorption des molécules d'inhibiteur sur la surface métallique est spontanée.

Plusieurs chercheurs pensent que pour les valeurs de  $\Delta G_{ads}^0$  proches de -20 kJ /mol, ceci correspondant aux interactions électrostatiques entre les molécules chargées et les charges du métal (physisorption), en revanche, lorsque  $\Delta G_{ads}^0$  est voisine de -40 kJ/mole, elle correspond à un transfert de charges entre les molécules de l'inhibiteur et la surface du métal en formant des liaisons covalentes (chemisorption) [30(29)-31(30)].

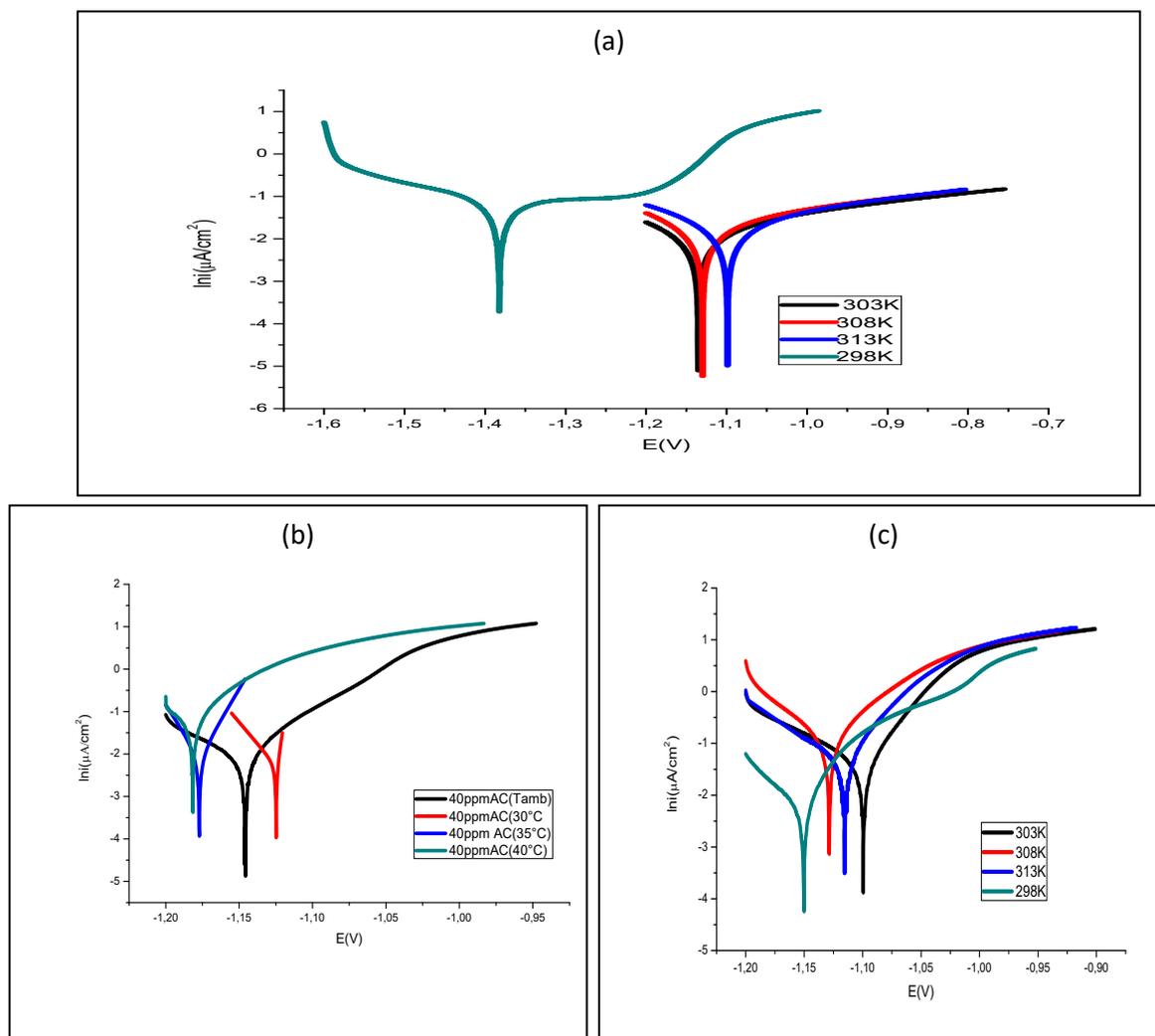
Dans le présent travail, les valeurs de  $\Delta G_{ads}^0$  calculées sont légèrement moins négatives que -20kJ mol<sup>-1</sup>, ce qui indique que l'adsorption des molécules inhibitrices est faite par physisorption.

#### II.2.2.4. L'effet de la température

La température est l'un des facteurs susceptibles de modifier à la fois le comportement d'un acier dans un milieu corrosif et la nature de l'interaction métal/inhibiteur.

L'augmentation de la température peut avoir une incidence importante sur la formation du film inhibiteur. En effet, une élévation de température favoriserait la désorption de l'inhibiteur ainsi qu'une dissolution rapide des composés organiques ou des complexes formés, provoquant ainsi un affaiblissement de la résistance à la corrosion de l'acier [32(31)].

Afin d'évaluer l'influence de ce facteur sur le pouvoir inhibiteur des composés AC et PHA, nous avons tracé les courbes de polarisation de zinc allié avant(a) et après addition de 40ppm de AC(b) et 80ppm PHA(c) en milieu NaCl à 3%, dans un intervalle de température allant de 25 à 40°C après 1 h de temps d'immersion (figure. III.10).



**Figure III. 9.** Coubes de polarisation obtenus pour le zinc allié dans la solution NaCl3% en absence(a) et en présence des inhibiteurs, 40ppmAC (b) et 80ppmPHA (c) à différentes températures.

Les valeurs des efficacités inhibitrices  $E(\%)$  ainsi que celles des paramètres électrochimiques associées à la corrosion de l'acier dans NaCl à 3% avant et après addition de 40ppm AC et 80ppmPHA à différentes températures sont rapportées dans le tableau (III.4).

**Tableau III. 4.** Paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de polarisation de zinc allié dans NaCl à 3% avant et après addition de 40ppm AC et 80ppmPHA à différentes températures.

T	C(ppm)	-E(i=0)(v)	I <sub>corr</sub> ( $\mu$ A/cm <sup>2</sup> )	B <sub>a</sub>	-B <sub>c</sub>	$\Theta$	E(%)
25	0	1382.3	25.4	138.6	144.4		
	40 AC	1146.0	3.1	37.3	40.5	0.88	88
	80PHA	1150.3	3.3	52.6	39.8	0.87	87
30	0	1135.226	27.202	511.3	296		
	40AC	1124.79	5.25	5.2	24.5	0.807	80.7
	80PHA	1099.3	6.8	58.2	50.4	0.75	75
35	0	1129.76	32.35	499.8	235.9		
	40AC	1177.17	8.8	17.2	18.8	0.728	72.8
	80PHA	1128.6	10.9	62.6	30.0	0.663	66.3
40	0	1098.89	38.3	498.2	284.2		
	40AC	1181.5	14.9	10.2	19.0	0.61	61
	80PHA	1178.58	16.92	74.6	12.1	0.558	55.8

A partir des paramètres électrochimiques obtenus, nous pouvons faire les remarques suivantes :

- Le potentiel de corrosion de zinc ( $E_{corr}$ ) est modifié par l'accroissement de la température de 25 à 40°C dans NaCl à 3% sans et avec inhibiteur.
- L'augmentation de la température provoque un accroissement des valeurs de la densité de courant de corrosion ( $i_{corr}$ ) dans tout le domaine de température étudié (figure. III.6) ce qui confirme l'augmentation des cinétiques de corrosion de l'acier. L'évolution des courants de corrosion dans le milieu corrosif seul (NaCl à 3%) présente une croissance régulière et rapide, confirmant une dissolution métallique croissance avec l'augmentation de la température.
- L'augmentation du courant de corrosion avec la température en présence d'inhibiteurs est faible que dans le témoin. Ces résultats confirment que les composées étudiées AC et PHA inhibent la corrosion dans l'intervalle de température. En effet, la diminution de l'efficacité inhibitrice avec la température a été expliquée comme le résultat des interactions physiques de type Van Der Waals entre la surface métallique et l'inhibiteur [32].

Ces interactions sont très sensibles à la température et sont très faciles à rompre dès que celle-ci augmente. L'élévation de la température déplace l'équilibre adsorption désorption en faveur du processus de désorption, diminuant ainsi le pouvoir inhibiteur d'AC et de PHA. [33-34].

Les paramètres d'activation du processus de corrosion ont été calculés aux différentes températures, en absence et en présence d'inhibiteur. En effet, l'énergie d'activation ( $E_a$ ) a été

déterminée en utilisant les valeurs d' $i_{corr}$  obtenues a partir des courbes de polarisation. Selon l'équation (III.10). [35-36]:

$$I_{corr} = K \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (III.10)$$

Où  $i_{corr}$  : est la densité du courant de corrosion,

A : est une constante (facteur pré-exponentiel),

Ea : Energie d'activation

R : Constante des gaz parfaits,

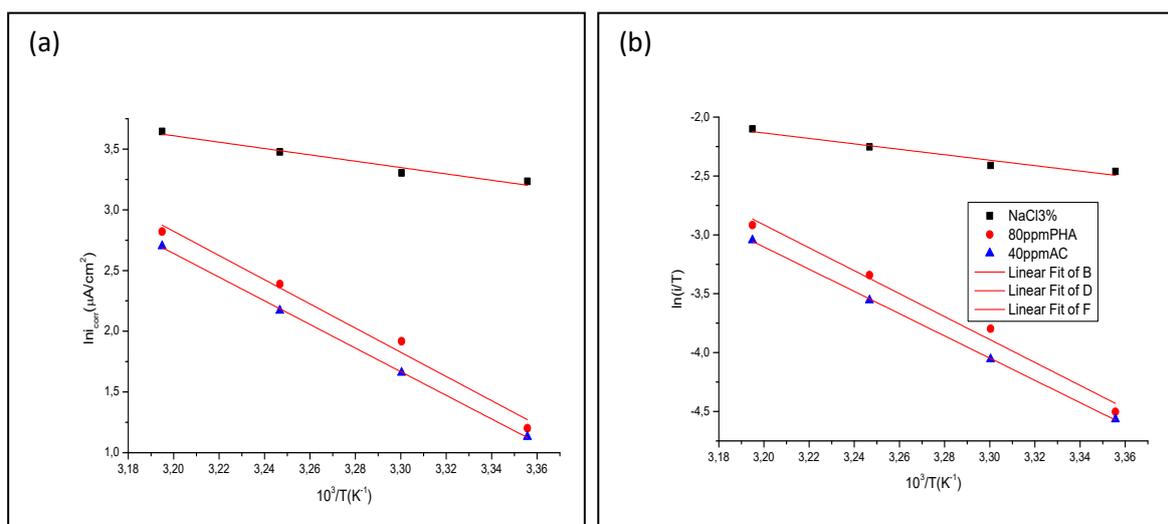
T : température.

La figure .III.10.a. Illustre la variation du logarithme de la densité de courant de corrosion en fonction de l'inverse de la température absolue. Cette variation du  $\ln i_{corr} = f(1/T)$  est une droite pour les différentes concentrations en absence et en présence de 40ppm AC et 80ppm PHA.

Une formule alternative pour l'équation d'Arrhenius permet la détermination de l'enthalpie et de l'entropie, un dit selon l'équation(III.11)[37] :

$$I_{corr} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_a^0}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_a^0}{RT}\right) \quad (III.11)$$

Où h: constante de Plank, N: nombre d'Avogadro,  $\Delta H_a^0$ : Enthalpie d'activation et  $\Delta S_a^0$  : entropie d'activation.



**Figure III.10.** Diagramme d'Arrhenius (a) et Variation de  $\ln i_{corr}/T$  en fonction de l'inverse de la température(b) sans et avec 40ppmAC et 80ppm PHA pour le zinc allié.

L'énergie d'activation, l'enthalpie et de l'entropie pour les différentes concentrations sont données sur tableau III.5.

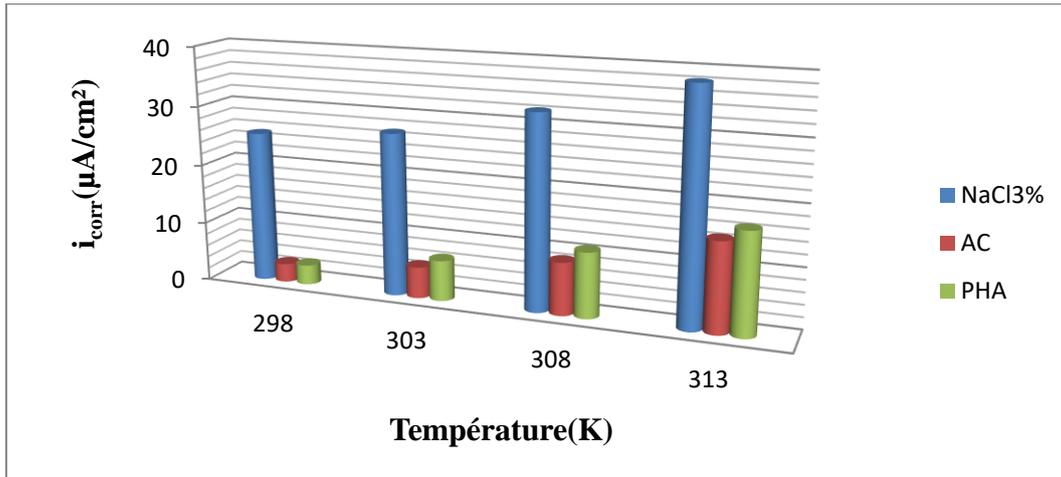
**Tableau III. 5.** Paramètres d'activation  $E_a$ ,  $\Delta H_a^0$  et  $\Delta S_a^0$  du processus de corrosion de zinc allié dans NaCl à 3% en absence et présence des 40ppm AC et 80ppm PHA.

$C(ppm)$	$E_a^*(kJ/mol)$	$\Delta H^*a (KJ/mol)$	$\Delta S (J/mol.K)$
0	21.74	19.20	-153.83
80PHA	82.82	80.96	37.32
40AC	80.94	78.51	27.89

L'observation du tableau .III.5 montre l'augmentation de l'énergie d'activation en présence d'inhibiteurs .Cette dernière peut être attribuée au phénomène de physisorption par des interactions électrostatiques entre AC, PHA et la surface de zinc allié [38-39].

Les valeurs élevées de l'énergie d'activation  $E_a$  dans notre cas peuvent aussi être attribuées à l'augmentation de l'épaisseur de la double couche, ce qui conduit à l'accroissement des énergies d'activation du processus de corrosion [40-41]. Toutefois, le procédé d'adsorption ne peut pas être considéré comme purement physique, qui est la première étape d'adsorption [29].

Les signes positifs des enthalpies ( $\Delta H_a^\circ$ ) reflètent la nature endothermique du processus de dissolution de zinc. En effet, l'augmentation de l'enthalpie ( $\Delta H_a^\circ$ ) avec la concentration correspond à une diminution de la dissolution du métal [42]. La grande valeur négative du zinc allié au  $\Delta S_a^\circ$  dans le NaCl à 3% implique que le complexe activé est l'étape qui détermine la vitesse, plutôt que l'étape de dissociation. En présence de l'inhibiteur AC et PHA, la valeur de  $\Delta S_a^\circ$  augmente et généralement interprétée comme une augmentation du désordre lorsque les réactifs sont convertis en complexes activés [36]. Les valeurs positives de  $\Delta S_a^\circ$  reflètent le fait que le processus d'adsorption s'accompagne d'une augmentation de l'entropie, qui est la force motrice de l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de zinc allié.



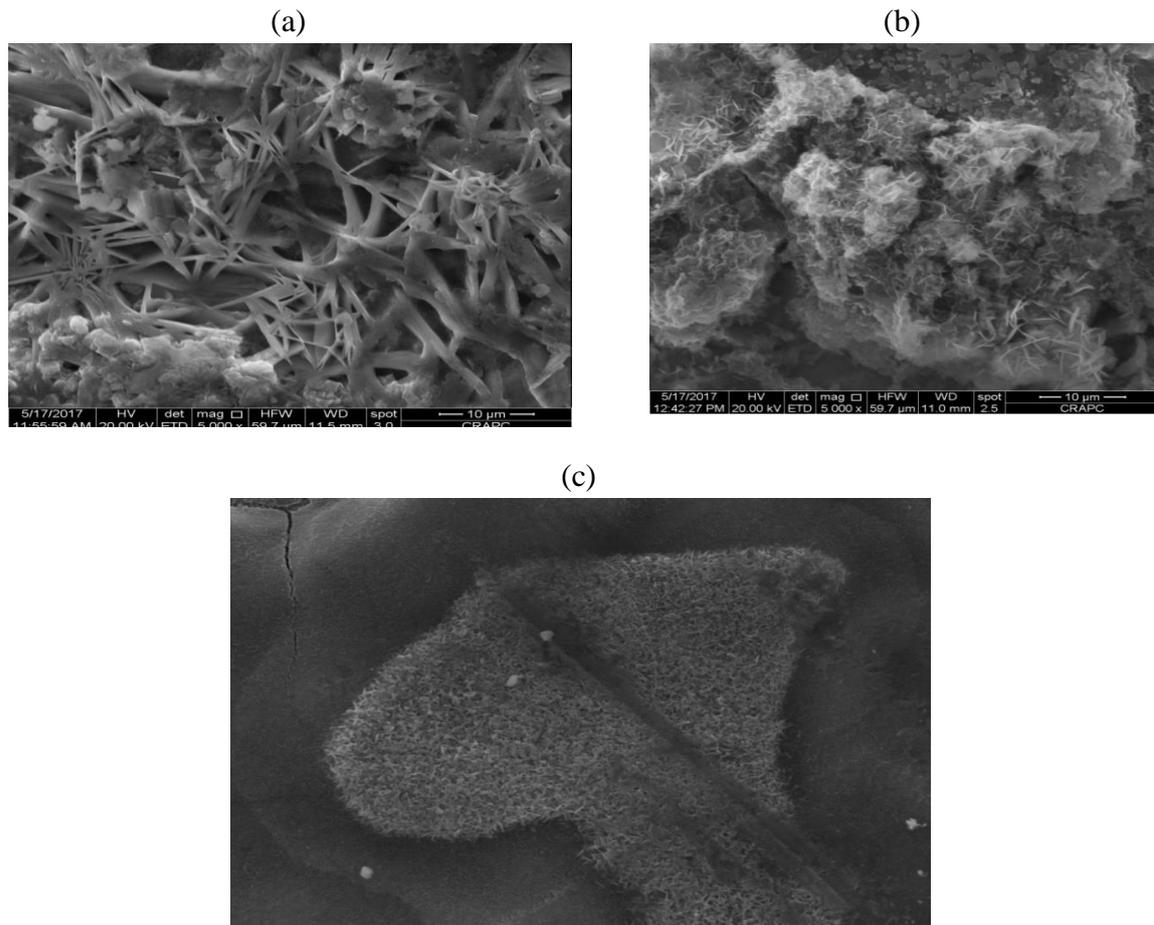
**Figure III.11.** Variation de la densité de courant de corrosion de zinc allié dans NaCl à 3% en absence et en présence de 40ppm AC et 80ppmPHA à différents températures

### III.2.2.5. Etude de la surface par microscopie électronique à balayage (MEB)

La détermination de la morphologie du film ainsi formé sur la surface de zinc allié a été réalisée par microscopie électronique à balayage. La figure .III.12, présente les images prise sur les échantillons après 24 h d'immersion à 25°C dans Na Cl à 3% en absence et en présence de 40ppm AC et 80ppmPHA.

L'examen des clichés (MEB) nous a permis en particulier la mise en évidence de la formation d'un film protecteur à la surface de zinc allié en présence du composé organique. En effet, nous remarquons sur l'image de la surface de zinc allié après 24h d'immersion à 25°C dans NaCl à 3% seul (figure.III.12.a) que cette dernière est attaquée, ceci montre clairement que le zinc allié a subi une corrosion en absence de l'inhibiteur. Par contre, en présence de notre produit (figure.III.12.b et c), nous constatons sur l'image que la surface est recouverte d'un produit traduisant la présence d'un produit organique. Cette observation montre que l'inhibition est due à la formation d'un dépôt adhérent protégeant ainsi la surface de zinc allié face aux agressions du milieu corrosif.

Ces images montrent clairement que l'inhibition est due à la formation, par adsorption de molécules organiques, d'un dépôt protecteur stable et insoluble sur la surface de zinc allié qui ralentit le processus de corrosion de zinc allié dans la solution corrosive.



**Figure III. 12.** Micrographie (MEB) de la surface de zinc allié après 24 h d'immersion dans NaCl 3% en absence(a), en présence de 40ppm AC(b) et 80ppm PHA(c) à 25°C.

### III.3.1. Etude de l'inhibition de corrosion de l'acier au carbone par des composées organiques

Pour les études des métaux ferreux, en milieux neutres ou alcalins, les inhibiteurs de corrosion sont divers et variés ; le tableau III.6 est regroupé un certain nombre des inhibiteurs organiques utilisés pour la protection des métaux ferreux.

**Tableau (III. 6):** Inhibiteurs les plus utilisés pour la protection des métaux ferreux.

<b>Molécules inhibitrices</b>	<b>Matériaux</b>	<b>Références</b>
amine grasse, polyamines	Acier(XC35)	[43].
phosphonates et acides phosphoniques	Acier(XC35)	[44].
alkylamie	Fer (99.99 %)	[45].
acides phosphoniques / amines grasses ou acide polyacryliques / amines grasses	Acier(4340)	[46].
alkylimidazole amines grasses / sels d'acide	Acier(XC38)	[47].
phosphonocarboxylique	Acier(XC35)	[48].
carboxylates	Acier	[49].
benzoates	Fer	[50].
phosphonates	Acier	[51].
benzimidazoe	Acier(XC38)	[52].
acides phosphoniques	Acier(XC28)	[53].
poly (aniline-co-orthotoluidine)	Acier au carbone	[27]
amido-imidazoline	Acier API 5L X52	[54]
pentaerythritol glycoside (PG)	Acier au carbone	[55]
Praseodymium 4-hydroxycinnamate (Pr(4OHCin) <sub>3</sub> )	Acier au carbone	[28]
2-(methoxycarbonyl)-1-propene (MMA) monomer and poly N-vinyl-2- pyrrolidone (NVP) monomer namely poly(methyl methacrylate-co-N-vinyl-2-pyrrolidone) or P(MMA- co-VP).	Acier J55	[56]

Parmi Les travaux les plus nouveaux sur l'utilisation des composées organiques comme inhibiteurs de corrosion de l'acier au carbone dans une solution de NaCl , nous citons quelques exemples.

I.B. Obota et al (2017) ont été étudiés L'alginat de sodium (SA), comme inhibiteur efficace contre la corrosion de l'acier API X60 dans une solution de NaCl neutre à 3,5% en utilisant des techniques gravimétriques et électrochimiques (OCP, EIS et EFM). L'efficacité d'inhibition de la SA augmentait avec la concentration, mais était plus faible à température plus élevée (70 C°). Les mesures électrochimiques ont montré que le SA a déplacé le potentiel de corrosion de l'acier vers une valeur plus positive et réduit la cinétique de corrosion en formant une couche adsorbée qui atténue le mouillage de la surface de l'acier, basé sur la mesure de l'angle de contact. SEM-EDAX a été utilisé pour confirmer l'inhibition de SA sur des surfaces en acier API X60 [57].

Weihua Li et al (2017) ont été étudiés Un composé à base de triazole contenant plusieurs groupes actifs pour inhiber la corrosion de l'acier doux dans une solution de NaCl 0,5 M. L'analyse électrochimique a montré que l'inhibiteur supprimait efficacement les réactions anodique et cathodique en formant un film protecteur, atteignant l'efficacité autour de 98% à une concentration optimale de  $5,5 \times 10^{-4}$  M. Les résultats de la mesure électrochimique de la microbalance des cristaux de quartz et de la caractérisation de surface indiquent que l'administration contrôlée augmente considérablement la capacité d'inhibition en donnant lieu à une densification de film protecteur. L'analyse spectroscopique combinée a fourni des preuves directes de l'interaction inhibiteur-MOF et du mécanisme de formation de film [58].

To Thi Xuan Hang et al (2017) ont synthétisées un composée organique qui est HT-SB pour utiliser comme inhibiteur de corrosion de l'acier au carbone dans une solution de chlorure. L'action inhibitrice de HT-SB sur l'acier au carbone a été étudiée et comparée aux hydrotalcites intercalées par le benzoate (HT-BZ) et l'acide 2-benzothiazolythio-succinique (HT-BTSA) en utilisant des mesures électrochimiques et l'analyse SEM / EDX. Les résultats ont montré que le potentiel zêta des hydrotalcites modifiés et la libération des inhibiteurs de corrosion des hydrotalcites modifiées dépendent de la structure chimique des inhibiteurs. Les courbes de polarisation anodique ont montré que les trois hydrotalcites modifiées se comportent comme des inhibiteurs de corrosion anodique avec une efficacité de concentration de 3 g / L de 94% pour HT-SB, de 81% pour HT-BZ et de 92% pour HT-BTSA. Ces rendements sont supérieurs à ceux mesurés pour les inhibiteurs organiques dans les solutions

de chlorure mettant en évidence un effet synergique dû à la combinaison de la structure de l'hydrotalcite et des inhibiteurs de carboxylate [59].

Abdelhadi El jaouhari et al (2017) ont étudiées la molécule de saccharinate en tant qu'inhibiteur de corrosion écologique pour l'acier au carbone dans une solution de NaCl à 3%. Une combinaison de résultats expérimentaux tels que (XPS, Raman, OCP, EIS et polarisation potentiodynamique) et d'autres théoriques (DFT et simulation dynamique moléculaire) montrent que les ions saccharinate fournissent une protection très acceptable contre la corrosion de l'acier au carbone. Le comportement de l'acier au carbone en présence de différentes concentrations de saccharinate montre l'effet protecteur élevé de cet inhibiteur contre la corrosion de l'acier. Ces inhibiteurs agissent comme des inhibiteurs mixtes avec un effet plus fort sur le côté anodique [60].

J. A. Calderón et al (2016) ont été étudiées le 2-mercaptobenzimidazole (2-MBI) comme inhibiteur de corrosion de l'acier au carbone dans des solutions d'EDTA-Na<sub>2</sub>. L'efficacité de l'inhibition de la corrosion a été étudiée par spectroscopie d'impédance électrochimique et tests de perte de masse. Les résultats montrent que l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface métallique se comporte selon le modèle de Langmuir, suite à un processus endothermique. L'inhibiteur est adsorbé chimiquement sur la surface de l'acier au carbone. L'efficacité de l'inhibition de la corrosion était supérieure à 93%, ce qui a été confirmé à la fois par les tests de perte de masse et par la technique de l'impédance électrochimique [61].

Y. Z. Li et al(2017) ont étudiées l'effet inhibiteur de l'imidazoline (IM) sur la corrosion cavernuse de l'acier au carbone N80 dans une solution de NaCl saturée de CO<sub>2</sub> contenant de l'acide acétique (HAc) par perte de poids et mesures électrochimiques et analyse de surface. L'effet d'inhibition dans la solution avec 3 g / L HAc, où IM comme un inhibiteur de type mixte avec une efficacité cathodique prédominante, est plus important que dans la solution avec 1 g / L HAc, où IM comme un inhibiteur de type mixte avec efficacité anodique prédominante. IM peut inhiber la corrosion cavernuse de l'acier lorsqu'il est ajouté au début, mais pas lorsqu'il est ajouté après la corrosion pendant une période de temps [62].

Bashir J. Usman et al (2017) ont étudiées La performance d'inhibition de la corrosion de l'acide tannique (TA) sur l'acier pipeline API 5L X60 dans une solution de NaCl à 3,5% saturée de CO<sub>2</sub> en utilisant des techniques électrochimiques à savoir; Résistance de polarisation linéaire (LPR) et spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). L'effet de l'addition de KI sur la performance inhibitrice a été évalué. Les résultats obtenus ont montré

que le TA inhibait modérément la corrosion de l'acier dans le milieu étudié. L'ajout de KI a amélioré de manière synergique la performance inhibitrice de TA. La performance d'inhibition de la corrosion du TA seul et de l'addition de KI a été influencée par la concentration et le temps d'immersion. Excellente inhibition avec efficacité de protection de environ 90% ont été obtenus lors de l'ajout de KI à TA à un temps d'immersion plus long jusqu'à 24 h [63].

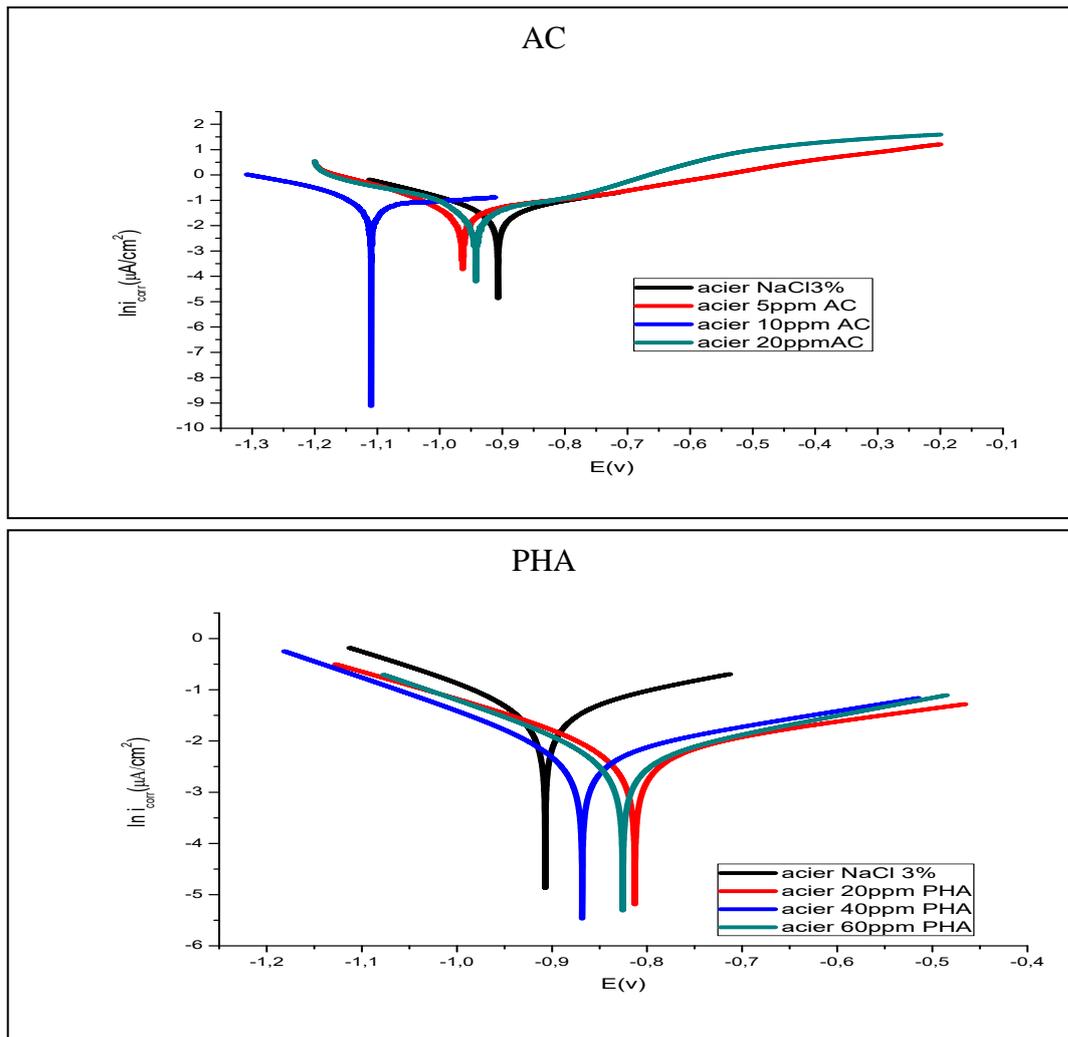
Mazen Khaled et al (2017) ont étudiés Le mécanisme d'inhibition de la corrosion de l'acide polyaspartique (PASP) comme polymère écologique sur de l'acier doux dans une solution aqueuse de NaCl à 3%, en utilisant des techniques électrochimique, thermodynamique, microscopique. Les résultats électrochimiques confirment une efficacité d'inhibition modérée du PASP atteignant 61% à 2,0 g / L ou en formant une couche d'adsorption sur la surface métallique. La microscopie électronique à balayage (SEM) et la microscopie à force atomique (AFM) a révélé la morphologie de la couche d'adsorption indique le mécanisme d'inhibition anodique de PASP. Le calcul quantique et la simulation de Monte Carlo ont fourni des aperçus au niveau moléculaire sur le mécanisme d'adsorption du PASP sur la surface de l'acier, ce qui était cohérent avec les résultats expérimentaux [64].

### **III.3.2. Nos résultats sur l'étude de l'inhibition de la corrosion du l'acier au carbone par l'acétanilide(AC) et de Para hydroxyl acétanilide (PHA)**

Le pouvoir inhibiteur de la corrosion de l'acier au carbone (UNS G10260) en milieu NaCl3% sans et avec addition d'acétanilide et de parahydroxy acétanilide sera évalué en utilisant différentes techniques, l'extrapolation des droites de Tafel à partir du tracé des courbes intensités – potentiel et des diagrammes d'impédance de type Nyquist et Bode. à partir des isothermes d'adsorption et effet de température, nous avons calculé les paramètres thermodynamiques tel que  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  et  $\Delta S$ . Pour compléter ces méthodes de base et afin de visualiser le film protecteur, nous avons utilisé le microscope électronique à balayage (MEB).

#### **III.3.2.1.Exploitation des courbes de polarisation**

La figure.III.13, représente les courbes de polarisation de l'acier au carbone (UNS G10260) dans une solution de Na Cl à 3% en l'absence et en présence de diverses concentrations (5,10 et 20ppm) d'inhibiteur AC et (20,40,60ppm) de PHA, respectivement à 25°C.



**Fig.III.13.** Les courbes de polarisation de l'acier au carbone dans 3% NaCl en l'absence et en présence de différentes concentrations d'inhibiteurs AC et PHA à 25c

A partir de la figure III.13, nous remarquons que La nature des courbes de polarisation reste presque la même en l'absence et en présence des inhibiteurs. La densité de courant diminue en présence d'inhibiteurs lorsque la concentration d'inhibiteur augmente.

Afin d'obtenir des informations sur la cinétique de la corrosion, certains paramètres électrochimiques, potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ), pentes cathodiques ( $B_c$ ) et anodiques ( $B_a$ ), densité de courant de corrosion ( $i_{corr}$ ), surfaces de couverture ( $\Theta$ ) et efficacité d'inhibition ( $E\%$ ) ont été obtenus à partir de l'extrapolation Tafel de la courbe de polarisation. Ces paramètres sont résumés dans le tableau.III.5. La dépendance du degré de couverture de surface ( $\Theta$ ) et de l'efficacité d'inhibition ( $E\%$ ) sur la concentration de l'inhibiteur a été calculée à l'aide des équations (III.1 et III.2).

Les valeurs de densité de courant de corrosion ont été déterminées par l'extrapolation des parties linéaires des courbes de courant-potentiel anodique au potentiel de corrosion correspondant ( $E_{corr}$ ). La densité de courant de corrosion ( $i_{corr}$ ) diminue en présence des inhibiteurs AC et PHA étudiés par rapport à la solution de (NaCl à 3%), indiquant que ces inhibiteurs sont adsorbés sur la surface de l'acier et inhibent le processus de corrosion [44]. De plus, la variation parallèle des courbes Tafel cathodiques et anodiques montre que le mécanisme d'inhibition en présence des inhibiteurs étudiés est contrôlé par activation [45].

La réaction de corrosion cathodique dans une solution de NaCl aérée est la réduction de l'oxygène [46] :



La réaction de dissolution anodique de l'acier au carbone:



**Table III.7.** Paramètres électrochimiques et efficacités inhibitrices de la corrosion de l'acier au carbone dans 3%NaCl avec et sans inhibiteur AC et PHA à 25°C.

$C_{inh}(\text{ppm})$	$-E(i=0)(\text{mv})$	$I_{corr}(\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	$B_a$	$-B_c$	$\Theta$	$E(\%)$
<b>0</b>	907.1	48.1	306.8	179.5	/	/
<b>5</b>	963.1	22.9	249.2	123.7	0.5239	52.39
<b>10</b>	1110.0	19.2	226.8	58	0.6008	60.08
<b>20</b>	943.0	9.9	138.0	116	0.7941	79.41
<b>20</b>	812.82	7.3	405.2	192.4	0.8482	84.82
<b>40</b>	868.22	6.17	337.1	159.5	0.8717	87.17
<b>60</b>	825.54	5.168	288.1	159.0	0.8925	89.25

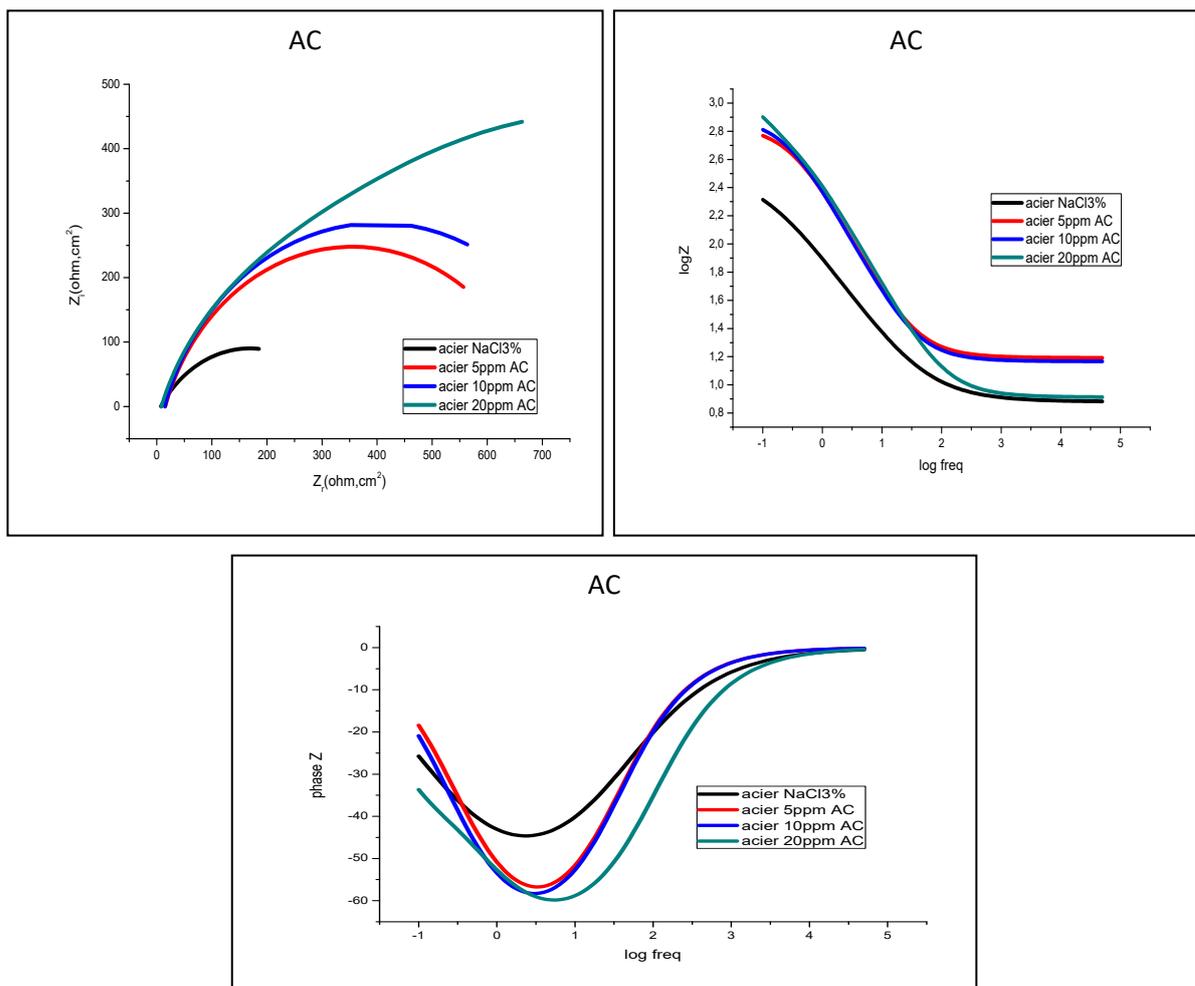
Dans le tableau III.7, nous remarquons que le courant de corrosion diminue en présence de différentes concentrations d'inhibiteur (AC, PHA) jusqu'à une concentration maximale de 20 ppm d'AC et de 60 ppm de PHA.

Dans la littérature, [10 ; 48; 49], il a été rapporté que si le déplacement dans  $E_{corr}$  est  $> 85$  mV par rapport à  $E_{corr}$ , l'inhibiteur peut être considéré comme cathodique ou type anodique et si le déplacement dans  $E_{corr}$  est  $< 85$ , l'inhibiteur peut être vu comme type mixte. A partir des résultats obtenue le déplacement dans le  $E_{corr}$  est  $< 85$ . Ce qui indique qu'AC réagir comme de type mixte avec prédominance cathodique alors que PHA réagit comme de type mixte avec prédominance anodique.

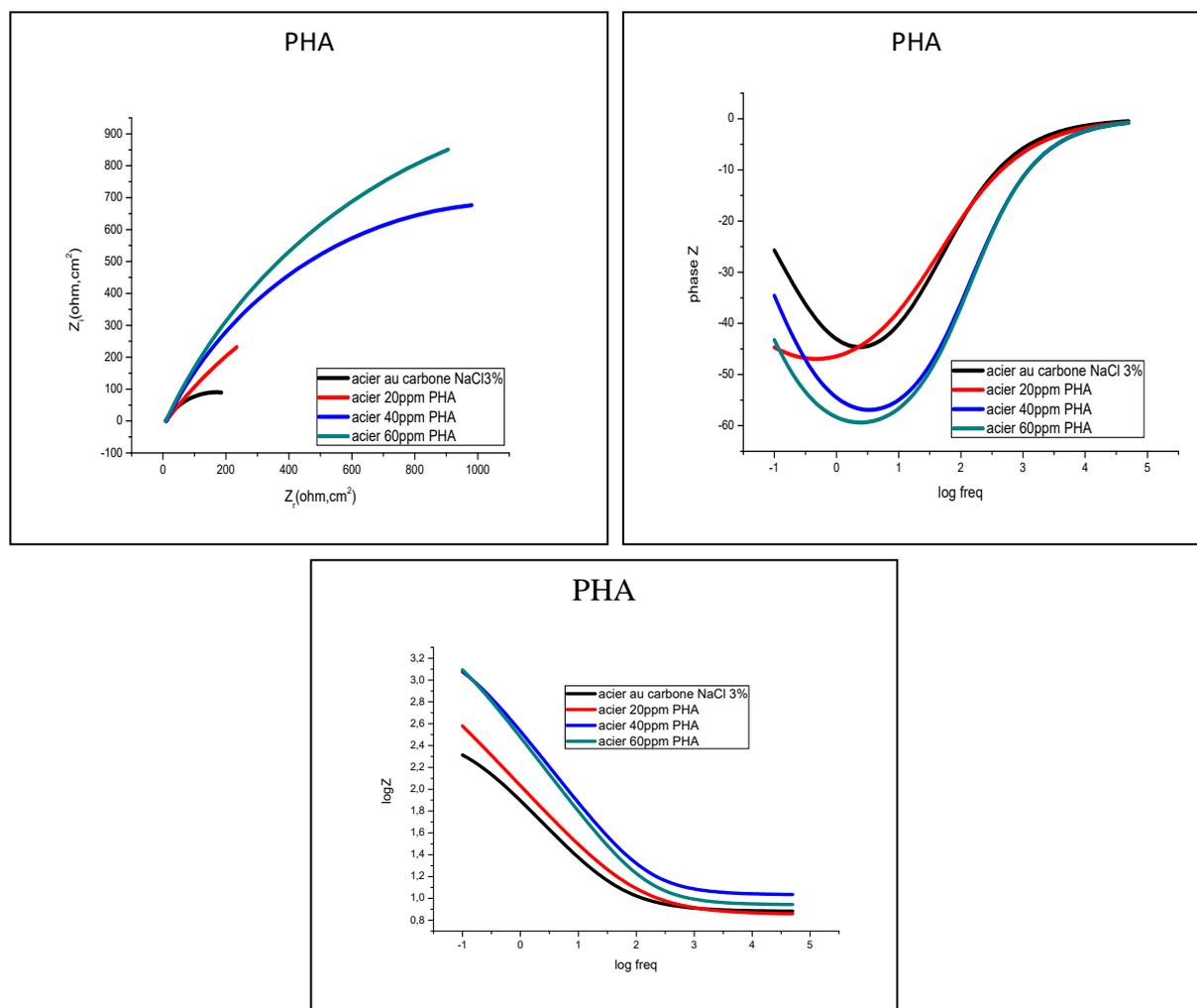
L'efficacité inhibitrice  $E$  (%) augmente avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur pour atteindre respectivement une valeur maximale de 79.41% pour 20ppmAC et 89.25 pour 60ppmPHA. L'efficacité de l'inhibition maximale pour les deux inhibiteurs est attribuée à la couverture élevée de la surface métallique par les molécules des deux inhibiteurs [47].

### III.3.2.2. La spectroscopie d'impédance électrochimique

Des mesures EIS ont été effectuées pour étudier l'effet inhibiteur d'Acétanilide (AC) et de parahydroxyacétanilide (PHA) ainsi que la cinétique du processus de réaction à la corrosion. La figure.III.14 et la figure III.15, représentent les courbes d'impédance et Bode de l'acier au carbone dans un milieu de NaCl à 3% en l'absence et en présence de différentes concentrations d'AC et de PHA respectivement.



**Figure. III.14.** Diagrammes de Nyquist et Bode de l'acier au carbone dans NaCl à 3% pour différentes concentrations d'inhibiteur AC à 25°C.



**Figure. III.15.** Diagrammes de Nyquist et de Bode de l'acier au carbone dans NaCl à 3% pour différentes concentrations d'inhibiteur PHA à 25°C.

Les formes des courbes de Nyquist en l'absence et en présence d'AC et de PHA dans l'environnement étudié sont similaires, ce qui indique que l'introduction du composé étudié dans le milieu corrosif n'a pas altéré le mécanisme du processus de corrosion.

Les courbes de Nyquist sont caractérisées par un arc de cercle capacitif montrant que le processus de corrosion était contrôlé par transfert de charge [44] et cela est attribué à la dispersion de la fréquence de l'impédance inter-faciale [50,51], généralement due à l'hétérogénéité de la surface de l'électrode.

Sur les courbes de Bode (Figure.III.20), nous observons une zone de résistance aux hautes fréquences et une région capacitive aux basses fréquences, l'angle de la phase maximale est pour la concentration de 20ppm pour AC et 60ppm pour PHA, nous remarquons

que pour toutes les concentrations l'existence d'une seule constante de temps, à l'exception de la concentration de 20 ppm, où on observe deux constante de temps.

**Tableau III. 8.** Paramètres électrochimiques d'impédance de l'acier au carbone dans une solution de NaCl à 3% en l'absence et en présence des inhibiteurs AC et PHA à 25°C.

	C (ppm)	R <sub>s</sub> (ohm.cm <sup>2</sup> )	CPE1 (μF10 <sup>3</sup> )	a <sub>1</sub>	R <sub>ct</sub> (ohm.cm <sup>2</sup> )	CPE2 (μF10 <sup>3</sup> )	a <sub>2</sub>	R <sub>c</sub> (ohm cm <sup>2</sup> )	E(%)
<b>0</b>	0	7.597	/	/	/	3.577	0.65	323.7	/
<b>AC</b>	5	15.55	/	/	/	0.8629	0.803	679.3	52.35
	10	14.68	/	/	/	0.8778	0.806	776.1	58.29
	20	8.164	0.7788	0.78	1439	0.4885	0.82	1681	80.79
<b>PHA</b>	20	9.935	/	/	/	3.66	0.59	2095	84.55
	40	10.78	/	/	/	0.748	0.71	2190	85.22
	60	8.754	/	/	/	0.859	0.72	3080	89.49

Dans le tableau III. 8, nous avons observé une augmentation dans le R<sub>ct</sub> et décroissante dans Q<sub>dl</sub>. La diminution de Q<sub>dl</sub> peut être attribuée à une diminution de la constante diélectrique et / ou à une augmentation de l'épaisseur de la double couche électrique, suggérant que les films d'inhibiteurs forment une barrière à l'interface de l'acier au carbone / chlorure de sodium. Ainsi, la variation des valeurs de Q<sub>dl</sub> est le résultat du remplacement progressif des molécules d'eau par la formation de ces films sur la surface métallique et la diminution de l'étendue de la dissolution des métaux [52]. En outre, les molécules inhibitrices peuvent réduire la capacité en augmentant l'épaisseur de la double couche selon le modèle de Helmholtz:

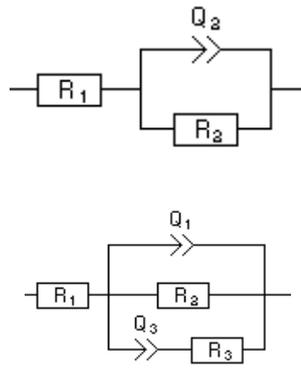
$$\delta_{org} = \epsilon\epsilon_0 A / C_{dl} \quad (III.12)$$

Où  $\epsilon_v$  est la constante diélectrique du milieu,  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide, A est la surface de l'électrode et  $\delta_{org}$  est l'épaisseur de la couche protectrice [52].

Le diamètre du demi-cercle aux hautes fréquences représente la résistance des réactions électrochimiques sur l'électrode. Il augmente de manière significative pour l'augmentation de concentrations des échantillons, ce qui fournit une plus grande résistance au transfert de charge en raison de la présence de films d'inhibiteurs. Ces résultats indiquent que l'acétanilide et le para hydroxy acétanilide recouvert la surface de l'acier au carbone par 20 ppm d'acétanilide (AC) et 60 ppm de PHA ont fourni la meilleure résistance à la corrosion avec 1681 et 3080ohm.cm<sup>2</sup> respectivement, permettant de conclure que le PHA avec une

quantité de 60 ppm fournit la meilleure résistance à la corrosion dans une solution de NaCl à 3% comparé à l'AC [53].

Il a été observé que le E% augmente à 80,79 et 89,49% lorsque l'on utilise 20ppm d'AC et 60ppmPHA respectivement. Ce qui peut être lié à l'augmentation de la couverture de surface des molécules inhibitrices sur la surface de l'acier au carbone [53].

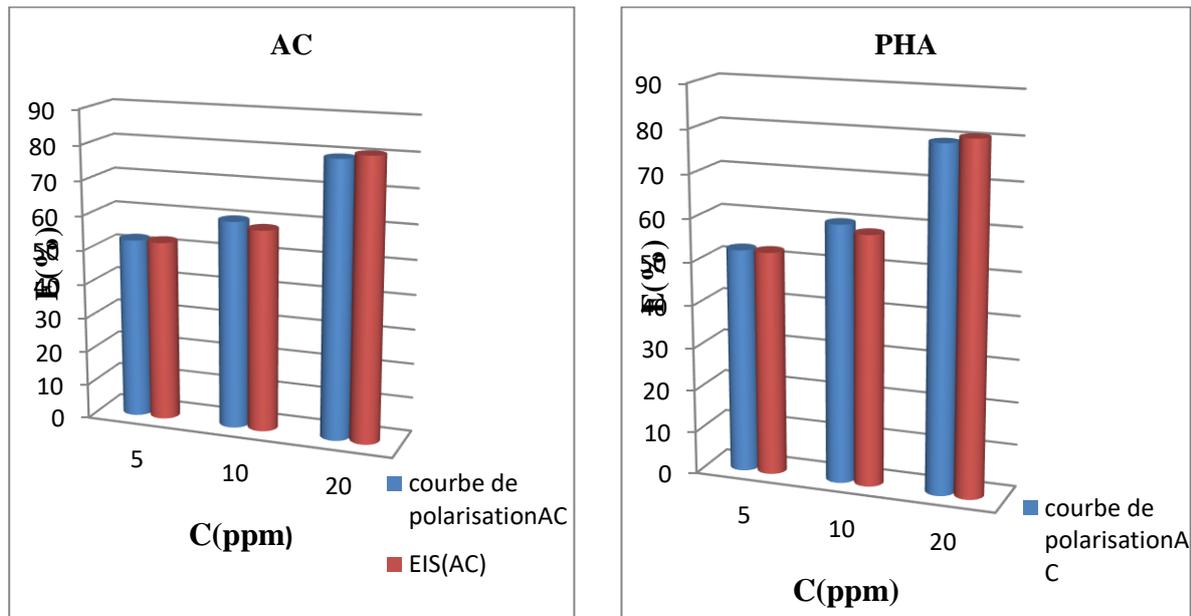


Pour l'acier au carbone sans inhibiteur sans et avec. 5 et 10ppmAC, 20, 40 et 60ppmPHA.

Pour 20ppm AC.

**Fig.III.16.**Le circuit équivalent simule les données d'impédance pour l'acier au carbone sans et avec AC et PHA.

La variation de l'efficacité inhibitrice calculée par les deux méthodes, à savoir les courbes de polarisation et EIS, en fonction de la concentration des composés AC et PHA en milieu NaCl à 3% est illustrée sur la figure III.17.



**Figure III.17.** Variation de l'efficacité inhibitrice d'AC et de PHA en fonction de sa concentration dans NaCl à 3% obtenu par les deux méthodes d'études.

Nous constatons qu'il y a un bon accord entre les valeurs déterminées par les courbes de polarisation et celles issues des mesures d'impédance électrochimique.

A partie des résultats obtenue, on observe que l'inhibiteur PHA est plus efficace par rapport au inhibiteur AC.

### III.3.2.3. Isothermes d'adsorptions

L'inhibition de la corrosion des métaux par les composés organiques est expliquée par leur adsorption sur la surface métallique. Il est largement reconnu que les isothermes d'adsorption fournissent des informations utiles sur le mécanisme d'inhibition de la corrosion. Pour identifier le type d'adsorption correspondant à la présente étude, Les données expérimentales ont été appliquées à différentes équations d'isothermes d'adsorption telles que Langmuir, Frumkin, Temkin et Freundlich.

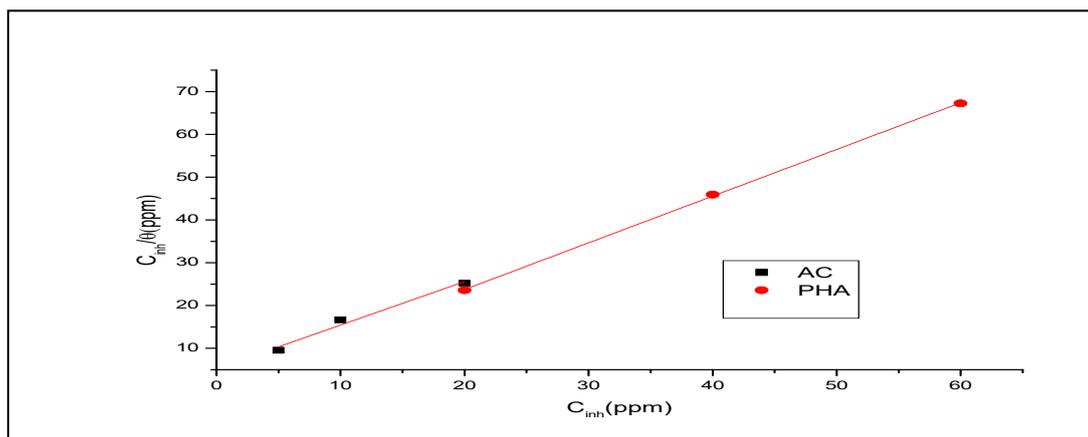
Selon ces isothermes, le taux de recouvrement ( $\Theta$ ) est relié à la concentration en inhibiteur  $C_{inh}$  par les équations suivantes (Figure III.18, 19, et 20).

D'après les valeurs de  $R^2$  (Tableau III.9), l'isotherme d'adsorption de Langmuir répond bien aux données expérimentales [44 -55].

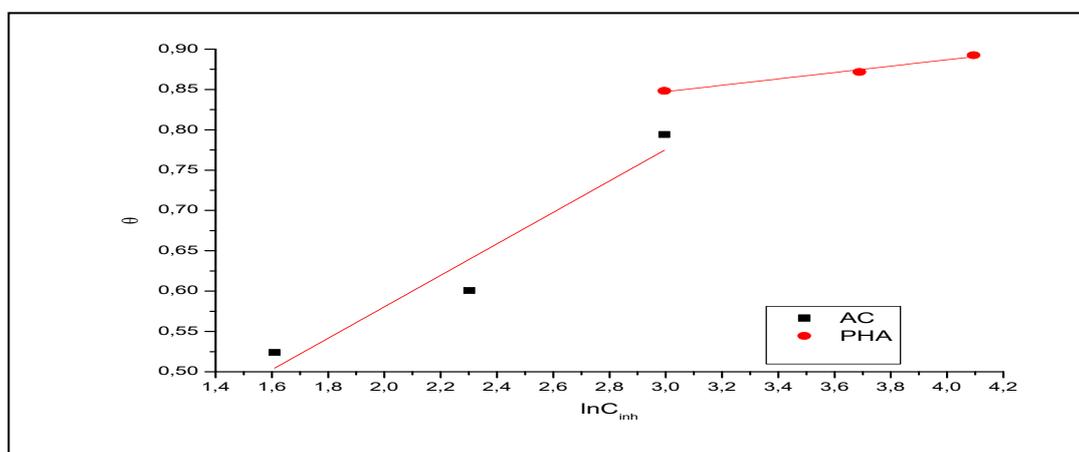
Une relation linéaire peut être trouvée entre  $C_{inh} / \Theta$  et  $C_{inh}$  avec des coefficients de corrélation ( $R^2$ ) 0,9967 et 0,9998 pour AC et PHA respectivement. La pente et l'interception ont été détectées; la pente était de 1,008 pour AC et de 1,0912 pour la PHA. La pente était proche de l'unité pour les deux inhibiteurs, cette déviation pouvant être expliquée sur la base de l'interaction entre les espèces adsorbées sur la surface métallique par répulsion ou attraction mutuelle [28].

L'énergie libre d'adsorption,  $\Delta G_{ds}$ , a été calculée à partir de l'équation(III.8) et elle est égale à -5,748 kJ / mol pour l'inhibiteur AC et -8,33396 KJ / mol pour l'inhibiteur PHA. Les valeurs négatives de  $\Delta G_{ads}$  indiquent la spontanéité des processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique.

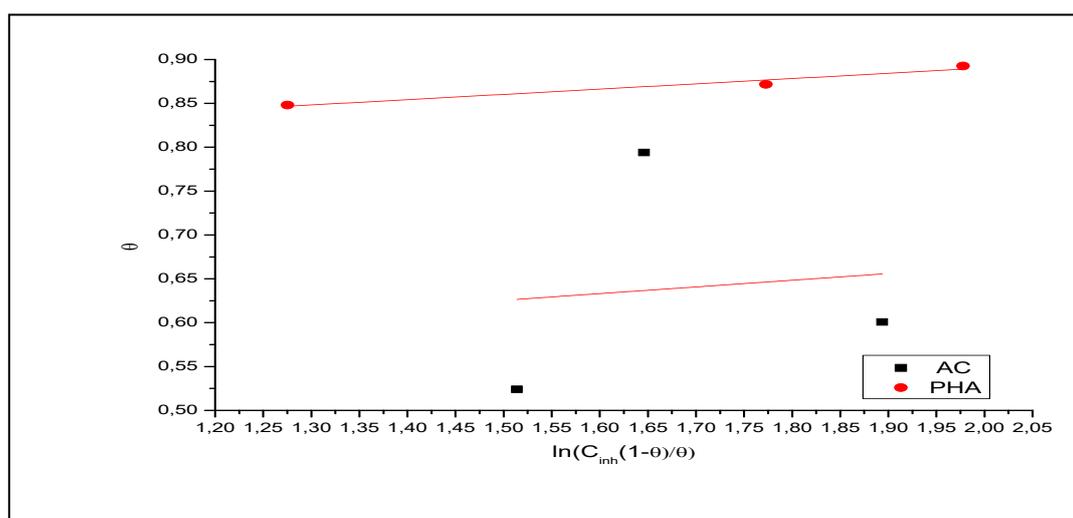
Dans notre étude, les valeurs de  $\Delta G_{abs}$  ont été trouvées inférieures à -20 kJ mol<sup>-1</sup>, montrant que ces inhibiteurs sont physisorés à la surface du métal [64].



**Fig.III.18.** Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier au carbone dans NaCl à 3% en présence des inhibiteurs AC et PHA à 298 K.



**Figure. III.19.** Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier au carbone dans NaCl à 3% en présence des inhibiteurs AC et PHA à 25 °C



**Figure III.20.** Isotherme d'adsorption de Fremkin de l'acier au carbone dans NaCl à 3% en présence des inhibiteurs AC et PHA à 25 °C

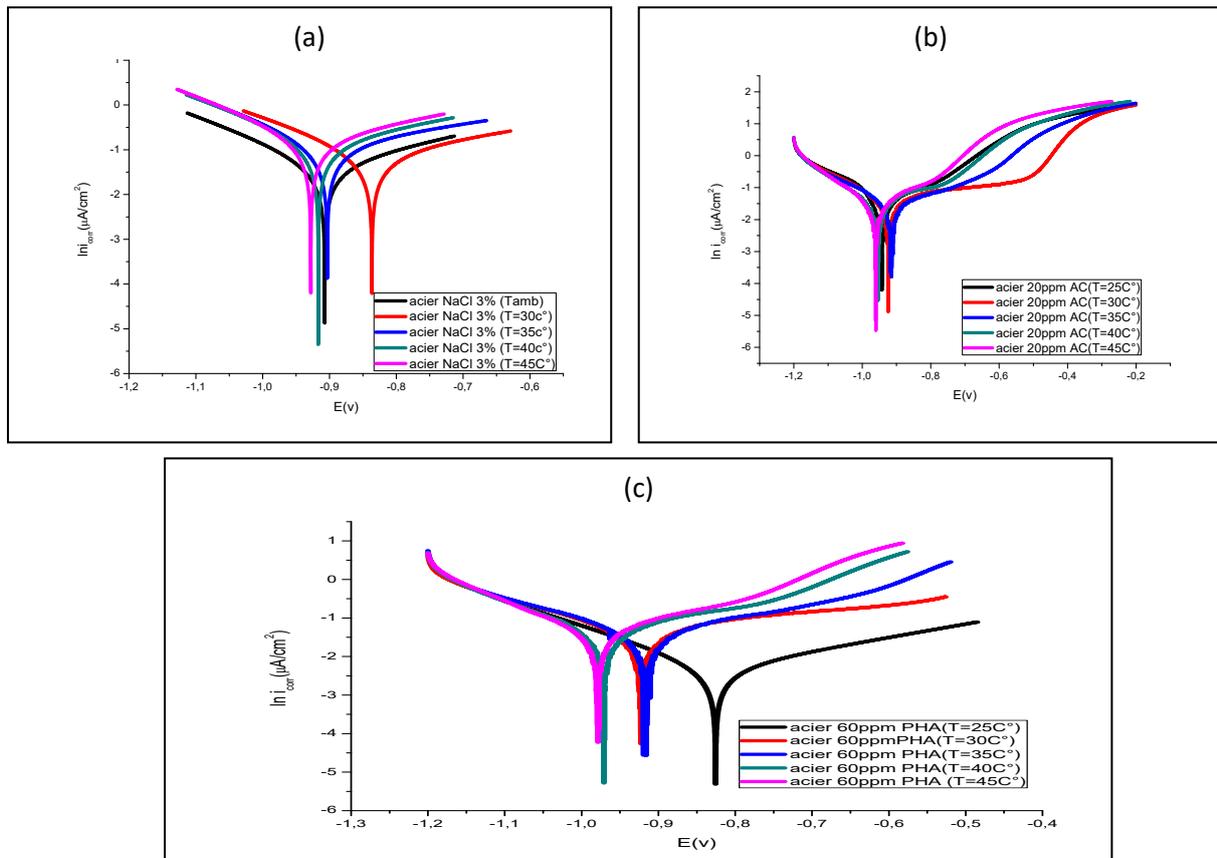
**Tableau III.9.**valeurs des  $R^2$  pour les déférentes isothermes

Inh/ $R^2$	Isotherme de langmuir	Isotherme de Temkin	Isotherme de fremkin
AC	0.9957	0.011	0.94
PHA	0.9998	0.96	0.98

### III.3.2.4. L'effet de la température

Afin d'évaluer l'influence de la température sur le pouvoir inhibiteur des composés Inhibitrices AC et PHA pour la concentration maximal (20ppm AC et 60ppmPHA), nous avons tracé les courbes de polarisation de l'acier avant et après addition de 20ppm AC et 60ppm PHA en milieu NaCl à3%, dans un intervalle de température allant de 25 à 45°C après 1heure de temps d'immersion.

La figure. III.27, représente l'effet de la température sur les courbes de polarisation de l'acier en milieu NaCl à3%, respectivement en absence puis en présence de 20ppm d'AC et 60ppm de PHA.



**Figure III.21.** Coubes de polarisation obtenus pour l'acier au carbone dans la solution NaCl3% en absence (a) et en présence 20ppmAC (b) et 60ppmPHA (c) à différentes

Les valeurs des efficacités inhibitrices ainsi que celles des paramètres électrochimiques associées à la corrosion de l'acier au carbone dans NaCl3% avant et après addition de 20ppmAC et 60ppmPHA à différentes températures sont rapportées dans le tableau III.10.

**Tableau III. 10.** Paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de polarisation de l'acier au carbone dans NaCl à 3% avant et après addition de 20ppm AC et 60ppmPHA à différentes températures.

C	E(i=0)	$i_{corr}$	$B_a$	$B_c$	E(%)
<b>25C°</b>					
0	-907.1	48.1	306.8	-179.5	
20ppmAC	-943.0	9.9	138.0	-116.6	79.42
60ppm PHA	-825.54	5.168	288.1	-159.0	89.25
<b>30C°</b>					
0	-836.54	92.3	442.8	-208.6	
20ppmAC	-924	7.4	179.0	-119.8	91.98
60ppm PHA	-922.6	6.3	226.1	-113.6	93.17
<b>35C°</b>					
0	-903.30	143.8	474.3	-191.4	
20ppm	-916.0	5.7	149.8	-111.0	96.04
60ppm PHA	-919.4	12.8	168.8	-132.4	91.10
<b>40C°</b>					
0	-916.75	155.1	376.7	-188.2	
20ppmAC	-953.4	4.36	128.4	-86.0	97.19
60ppm PHA	-972.8	17.7	160.4	-112.2	88.57
<b>45C°</b>					
0	-928.02	183	365.7	-182.5	
20ppmAC	-963.0	3.8	105.8	-87.4	97.92
60ppm PHA	-978.8	27	154.2	-120.0	85.24

A partir de ces résultats, en absence d'inhibiteur, les vitesses de corrosion augmentent avec l'élévation de la température, mais en présence de l'inhibiteur AC, la dissolution de la surface métallique est largement retardée. L'efficacité de l'inhibition a augmenté avec l'augmentation de la température [52]. L'efficacité d'inhibition est passée de 79,42 à 97,19%. Ce comportement est caractéristique d'un mécanisme de chimisorption.

En présence du PHA, les résultats obtenus montrent que le taux de corrosion diminue avec l'augmentation de la température. Ce comportement est caractéristique d'un mécanisme de physisorption.

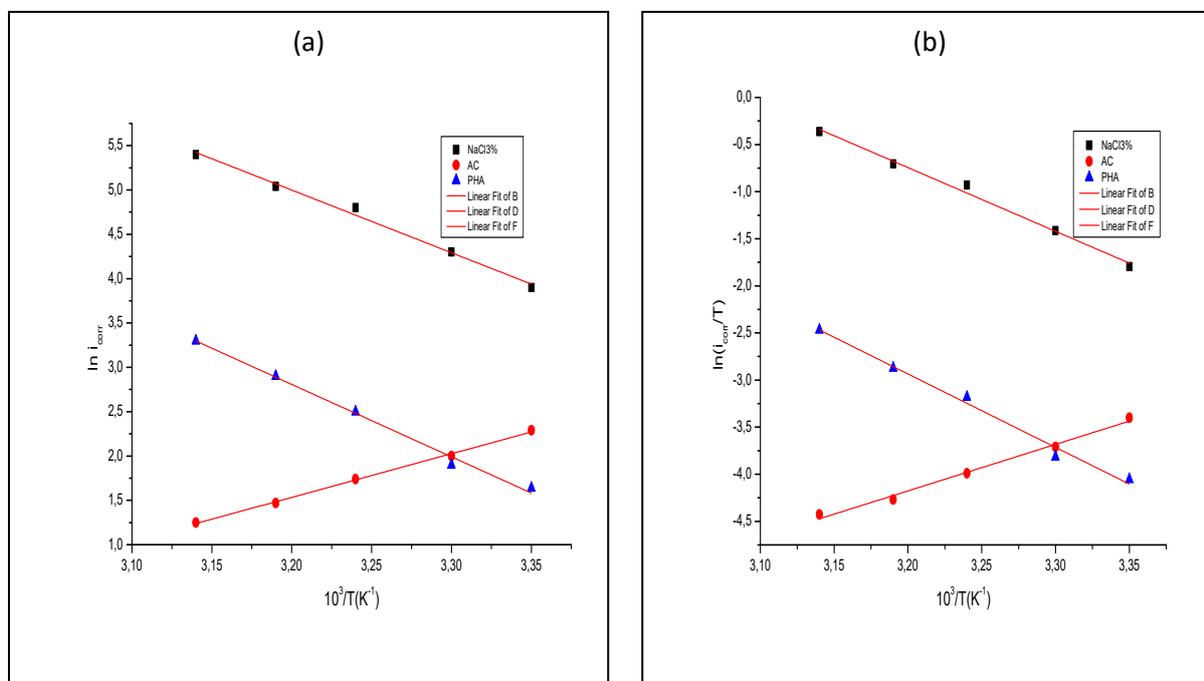
En effet, la diminution de l'efficacité inhibitrice avec la température a été expliquée comme le résultat des interactions physiques de type Van Der Waals entre la surface métallique et l'inhibiteur [31]. Ces interactions sont très sensibles à l'agitation thermique et

sont très faciles à rompre dès que celle-ci augmente. L'élévation de la température déplace l'équilibre adsorption-désorption en faveur du processus de désorption, diminuant ainsi le pouvoir inhibiteur des composés PHA [33 ; 34].

Généralement, une augmentation de la température accélère habituellement les processus corrosifs, donnant lieu à des taux de dissolution des métaux plus élevés et un déplacement possible de l'équilibre d'adsorption-désorption vers la désorption. Ceci, ainsi que la rugosité de la surface du métal résultant d'une corrosion accrue, peut également réduire la capacité d'adsorption de l'inhibiteur sur la surface métallique [37].

### III.3.2.5. Les paramètre thermodynamiques

La figure III.22.a et b, illustrent la variation du  $\ln I_{\text{corr}}$  et de  $\ln (I_{\text{corr}} / T)$  selon l'opposé de la température pour l'acier au carbone dans un milieu de NaCl à 3%, en absence et en présence de 20ppmAC et 60ppmPHA. Nous pouvons donc calculer les valeurs de  $\Delta H_a^\circ$  et  $\Delta S_a^\circ$ . Les valeurs des enthalpies et des entropies sont données dans le tableau.III.11. En fonction de l'inverse de la température absolue. Cette variation du  $\ln i_{\text{corr}} = f(1/T)$  est une droite en absence et en présence de 20ppm AC et 60ppm PHA.



**Figure III.22.** Diagramme d'Arrhenius (a) et Variation de  $\ln i_{\text{corr}}/T$  en fonction de l'inverse de la température(b) sans et avec 40ppmAC et 80ppm PHA pour l'acier au carbone.

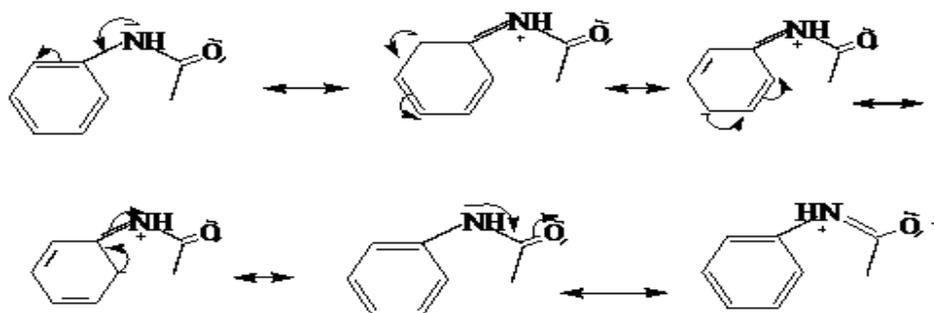
**Tableau III. 11.** Paramètres d'activation.  $E_a$ ,  $\Delta H_a^0$  et  $\Delta S_a^0$  du processus de corrosion de l'acier au carbone dans NaCl à 3% en absence et présence des 20ppmAC et 60ppm PHA.

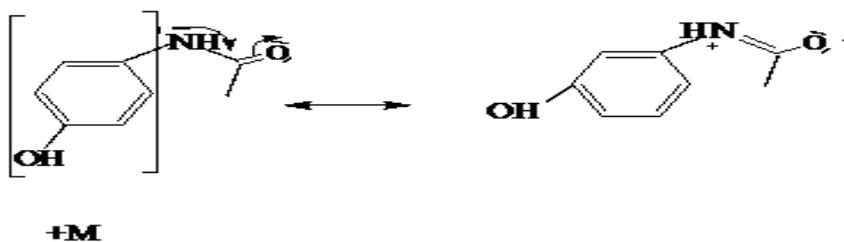
C (ppm)	$E_a$ (kJ/mol)	$\Delta H_a^0$ (KJ/mol)	$\Delta S$ (J/mol)
0	58.737	56.1948	-23.8
20AC	-40.899	-41.014	-363.39
60PHA	67.839	64.74	-14.65

Les molécules organiques de l'inhibiteur AC adsorbées sur la surface métallique par forte interaction (Chimisorption) à cause d' $E_{ai} < E_a$ , ces inhibiteurs présentent, quant à elles, une augmentation du pouvoir protecteur à la température. Par ailleurs, les valeurs de  $E_{ai}$  pour le PHA pour la concentration 60ppm sont supérieures à la valeur de  $E_a$  obtenue pour la solution sans inhibiteur. PHA s'adsorbe sur la surface par des interactions électrostatiques entre la surface métallique et les électrons  $\sigma$  des molécules inhibitrices ( physisorbé à la surface de l'électrode) [6].

### III.4. Mécanisme de l'inhibition

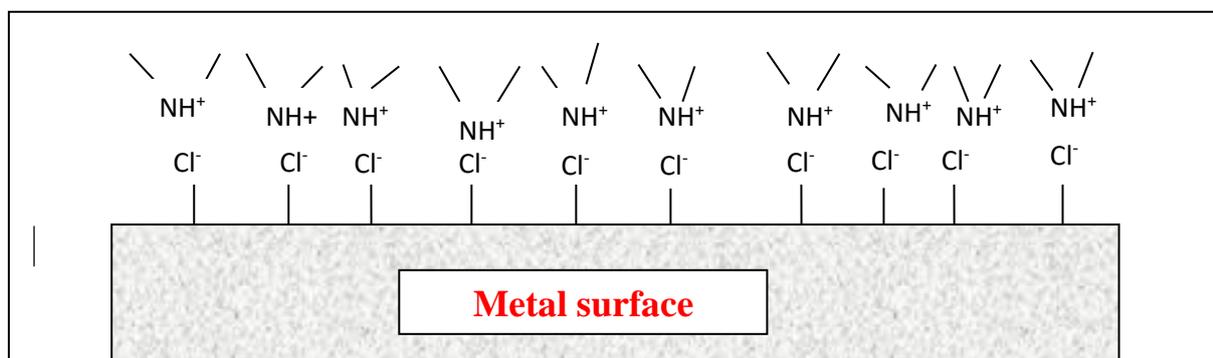
Le processus d'inhibition de la corrosion est basé sur l'adsorption des molécules d'acétanilide ou de parahydroxy acétanilide sur les sites actifs et / ou le dépôt des produits de corrosion sur la surface de l'alliage [60]. Ce processus dépend à la fois de la nature des molécules inhibitrices et de l'état de la surface du métal. Dans les solutions neutres, les molécules d'acétanilide et de para hydroxy acétanilide sont présentes sous forme des mésomères. (Fig.III.23).





**Figure.III.23.** Formes mésomères de l'Acétanilide et de parahydroxyacétanilide

Dans les solutions contenant des halogénures, en particulier les ions chlorure considérés comme des initiateurs [7], La surface métallique est principalement recouverte d'une couche adsorbée des ions halogénures. La molécule d'acétanilide ou para-hydroxy acétanilide avec sa forme sera adsorbée sur les sites actifs, où l'interaction est entre le Cl<sup>-</sup> et le cation de l'azote (-NH<sup>+</sup>) (puisque l'effet mésomère Attracteur du groupe phényle diminue la stabilité de la charge positive). (Fig.III.24).



**Figure.III.24.** Mécanisme de réaction de l'acétanilide et de parahydroxyacétanilide sur la surface de zinc allié dans une solution de NaCl à 3%.

### III.5. Conclusion.

L'étude de l'effet d'inhibition de l'acétanilide et du para hydroxy acétanilide sur la corrosion de zinc allié et l'acier au carbone dans une solution de NaCl à 3% montre que :

- Les inhibiteurs AC et PHA sont d'excellents inhibiteurs de la corrosion de l'acier au carbone et de zinc allié en milieu de NaCl à 3%, même à faibles concentrations.
- Les courbes de polarisation pour l'électrode de zinc montrent que L'AC et le PHA sont des inhibiteurs de types anodiques.

- Les courbes de polarisation pour l'électrode de l'acier au carbone montrent la nature cathodique de l'inhibiteur AC et cathodique pour l'inhibiteur PHA.
- Les meilleures efficacités d'inhibition pour l'AC et le PHA obtenues à partir des courbes de polarisation sont obtenues pour 79,41% dans 20 ppm AC et 89,25% dans 60ppm PHA, ce qui est en bon accord avec les données obtenues d'EIS (80,79% et 89,49%).
- L'adsorption des inhibiteurs AC et PHA sur la surface de l'acier au carbone et de zinc allié suit l'isotherme de Langmuir dans.
- Le processus d'adsorption est spontané et suit l'isotherme Langmuir d'adsorption. Les valeurs de  $\Delta G_{ads}$  ont indiqué que PHA et AC sont physisorbés sur la surface métallique.
- ✓ L'étude de l'influence de la température sur l'efficacité inhibitrice d'AC et PHA sur la surface de zinc allié confirme que l'adsorption se fait par un phénomène de physisorption alors que sur la surface d'acier au carbone l'adsorption d'AC se fait par chimisorption et PHA par physisorption.
- ✓ L'analyse de la surface confirme la présence d'un film protecteur sur la surface du zinc.

## Référence bibliographiques

- [1] S.C. Chung, A.S. Lin, J.R. Chang, H.C. Shih.(2000). "EXAFS study of atmospheric corrosion products on zinc at the initial stage".corrosion science. Vol 42, pp.1599-1610.
- [2] Z.Y. Chen, D. Persson , C. Leygraf. (2008). "Initial NaCl-particle induced atmospheric corrosion of zinc—Effect of CO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub>".Corrosion Science. Vol 50, pp. 111–123.
- [3] A. Aït Aghzzaf, B. Rhouta , E. Rocca , A. Khalil , J. Steinmetz.(2013). "Corrosion inhibition of zinc by calcium exchanged beidellite clay mineral: A new smart corrosion inhibitor". Corrosion science. Vol 80, pp.46-52.
- [4] V. Shkirskiy, P.Keil , H.Hintze-Bruening, F.Leroux, P.Volovitcha, K.Ogle. (2015). "Observation of l –cysteine enhanced zinc dissolution during cathodic polarization and its consequences for corrosion rate measurements".Electrochimica Acta. Vol 184, pp. 203–213.
- [5] M. Maja, N. Fnazzi, G. Farnua , G. Sandonas. (1993). "Zinc corrosion in NH<sub>4</sub>Cl and effect of some organic inhibitors". Electrochemica Acta. Vol 38, pp.1453-1459.
- [6] M.A. Deyab. (2015). "Application of nonionic surfactant as a corrosion inhibitor for zinc in alkaline battery solution".Journal of Power Sources. Vol 292, pp. 66-71.
- [7] Nady. H. (2016). "Tricine [N (Tri(hydroxymethyl)methyl)glycine] – A novel green inhibitor for the corrosion inhibition of zinc in neutral aerated sodium chloride solution". Egyptian Journal of Petroleum. Vol. 26, pp. 905-913.
- [8] M. Tourabi, K. Nohair, M. Traisnel, J. Jama, F. Bentiss. (2013). "Electrochemical and XPS studies of the corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid pickling solutions by 3, 5-bis (2-thienylmethyl)-4-amino-1, 2, 4-triazole".Corrosion Science. Vol 75, pp. 123–133.
- [9] E. S. Ferreira, C. Giancomelli, F. C. Giacomelli and A. Spinelli, (2004 "Evaluation of the inhibitor effect of L-ascorbic acid on the corrosion of mild steel". Materials Chemistry and Physics. Vol 83, pp. 129-134.
- [10] Li. W.H, He. Q, Zhang. S.T, Pei. C.L, B.R. (2008), "Hou, Some new triazole derivatives as inhibitors for mild steel corrosion in acidic medium". Journal of Applied Electrochemistry. Vol 38, pp. 289–295.
- [11] Macdonald. J.R. (1987)," Impedance Spectroscopy". third ed. John Wiley& Sons, New York.
- [12] Aït Aghzzaf A, Rhouta. B, Rocca. E, Khalil. A, Steinmetz. J.(2013). "Corrosion inhibition of zinc by calcium exchanged beidellite clay mineral: A new smart corrosion inhibitor". Corrosion science. Vol 80, pp. 46-52.

- [13] M.Duprat, F.Dabosi, F.Moran, S. Rocher.(1981). "Inhibition of Corrosion of a Carbon Steel by the Aliphatic Fatty Polyamines in Association with Organic Phosphorous Compounds in 3% Sodium Chloride Solutions".Corrosion-Nace. Vol 37, pp.262-266.
- [14] A.K. Singh, M.A. Quraishi. (2010) "Effect of Cefazolin on the corrosion of mild steel in HCl solution".Corrosion Science. Vol 52, pp 152-160.
- [15] G. W. Walter. (1986). "A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals". Corrosion Science. Vol. 26, pp. 681-703.
- [16] P. Mourya, S. Banerjee, M. Singh. (2014) "Corrosion inhibition of mild steel in acidic solution by Tagetes erecta (Marigold flower) extract as a green inhibitor". Corrosion Science. Vol 85, pp. 352–363.
- [17] S. Abd El-Meksoud, A. El-Desoky, A. El-Sonbati, A. Belal, R. El-Boz. (2013). "Determination of the Thermodynamic Parameters, Characterizing the Adsorption and Inhibitive Properties of some 3 -phenyl -2- thioxo- 4- thiazolidinone Derivatives". International Journal of Scientific & Engineering Research. Vol 4, pp. 1986–1994.
- [18] S. Veleva, A. Popova, S. Raicheva, 7th European Symposium on Corrosion Inhibitors,Ann. Univ. Ferrara, Italy, p. 149, (1990).
- [19] W.J. Lorenz, F. Mansfeld. (1986) "Dynamic system analysis in corrosion testing". Electrochemical Corrosion Testing. Vol. 101, pp. 185-208.
- [20] G. Mu, X. Li, G. Liu. (2005) "Synergistic inhibition between tween 60 and NaCl on the corrosion of cold rolled steel in 0.5 M sulfuric acid". Corrosion Science.Vol 47, pp. 1932-1952.
- [21] W. Durnie, B. Kinsella, R. De Marco, A. Jefferson. (2001) "A study of the adsorption properties of commercial carbon dioxide corrosion inhibitor formulations". Journal of Applied Electrochemistry. Vol 31,pp. 1221-1226.
- [22] B. Zhang, C. He, C. Wang, P. Sun, F. Li, Y. Lin. (2015). "Synergistic corrosion inhibition of environment-friendly inhibitors on the corrosion of carbon steel in soft water". Corrosion Science. Vol 94, pp. 6-20.
- [23] B. Zhang, C. He, X. Chen, Z. Tian, F. Li. (2015) "The synergistic effect of polyamidoamine dendrimers and sodium silicate on the corrosion of carbon steel in soft water".Corrosion Science. Vol 90, pp. 585-596.
- [24] F.Depenyou, A. Doubla, S. Laminsi, D. Moussa, J.L. Brisset.(2008) "Corrosion resistance of AISI 1018 carbon steel in NaCl solution by plasma-chemical formation of a barrier layer". Corrosion Science. Vol 50, pp. 1422-1432.

- [25] G. Mu, X. Li, G. Liu.(2005). Synergistic inhibition between tween 60 and NaCl on the corrosion of cold rolled steel in 0.5 M sulfuric acid. *Corrosion Science*.Vol 47, pp. 1932-1952.
- [26] T. Zhao, G. Mu. (1999) “The adsorption and corrosion inhibition of anion surfactants on aluminium surface in hydrochloric acid”. *Corrosion Science*. Vol 41, pp. (1999) 1937-1944.
- [27] Umoren. S. A, Obot .Ime B, Madhankumar. A, Gasem. Zuhair M. (2015).”Performance evaluation of pectin as ecofriendly corrosion inhibitor for X60 pipeline steel in acid medium: Experimental and theoretical approaches”. *Carbohydrate Polymers*. Vol. 124, pp. 280-291.
- [28] Al-Sabagh. A, M, Migahed .M. A, Awad H. S.(2006), “Reactivity of polyester aliphatic amine surfactants as corrosion inhibitors for carbon steel in formation water (deep well water”, *Corrosion. Science*.Vol. 48, pp. 813.
- [29] S. Deng, X. Li, H. Fu. (2011). “Two pyrazine derivatives as inhibitors of the cold rolled steel corrosion in hydrochloric acid solution”.*Corrosion Science*. Vol 53, pp. 822–828.
- [30] S. Safak, B. Duran, A. Yurt, G. Türkoğlu. (2012) “Schiff bases as corrosion inhibitor for aluminium in HCl solution”.*Corrosion Science*. Vol 54, pp. 251–259.
- [31] P. Bommersbach, C. Dumont-Alemany, J. Millet, B. Normand. (2005). “Formation and behaviour study of an environment-friendly corrosion inhibitor by electrochemical methods”. *Electrochimica Acta*. Vol 51, pp.1076-1084.
- [32] A. Yuce, G. Kardas. (2012). “Adsorption and inhibition effect of 2-thiohydantoin on mild steel corrosion in 0.1 M HCl” .*Corrosion Science*. Vol 58, pp. 86–94.
- [33] N. Guan, L. Xueming, L. Fei. (2004). “Synergistic inhibition between o-phenanthroline and chloride ion on cold rolled steel corrosion in phosphoric acid”. *Materials Chemistry and Physics*. Vol 86, pp. 59–68.
- [34] I. Obot, N. Obi-Egbedi. (2010). “Adsorption properties and inhibition of mild steel corrosion in sulphuric acid solution by ketoconazole: experimental and theoretical investigation”. *Corrosion Science*. Vol 52, pp. 198–204.
- [35] R. Villamil, P. Corio, J. Rubim, S. Agostinho. (2002). “Sodium dodecylsulfate–benzotriazole synergistic effect as an inhibitor of processes on copper| chloridric acid interfaces”. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. Vol 535, pp. 75-83.
- [36] Musa. A. Y, Mohamad. A. B, Kadhum. A. A.H, Takriff. M.S, Tien. L.T. (2011). “Synergistic effect of potassium iodide with phthalazone on the corrosion inhibition of mild steel in 1.0 M HCl”. *Corrosion Science*. Vol. 53, pp. 3672–3677.

- [37] Joseph Raj Xavier & Rajendran Nallaiyan. (2012). "Corrosion inhibitive properties and electrochemical adsorption behaviour of some piperidine derivatives on brass in natural sea water". *J. Solid State Electrochem.* Vol.16, pp. 391–402.
- [38] R. Liu, Y. Qiao, M. Yan, Y. Fu. (2012). "Effects of rare earth elements on the characteristics of low temperature plasma nitrocarburized martensitic stainless steel". *Journal of Materials Science & Technologie.* Vol 28, pp. 1046-1052.
- [48] Poornima T, Nayak J, Nityananda Shetty A. (2011). "Effect of 4-(N,N-diethylamino)benzaldehyde thiosemicarbazone on the corrosion of aged 18 Ni 250 grade maraging steel in phosphoric acid solution". *Corrosion Science.* Vol.53 3688– 3696.
- [49] Khamis A, Saleh MM, Awad MI. (2013). "Synergistic inhibitor effect of cetylpyridinium chloride and other halides on the corrosion of mild steel in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>". *Corrosion Science.* Vol. 66, pp.343–349.
- [50] M. Hegazy, A. Badawi, S. Abd El Rehim, W. Kamel. (2013). "Corrosion inhibition of carbon steel using novel N-(2-(2-mercaptoacetoxy) ethyl)-N, N-dimethyl dodecan-1-aminium bromide during acid pickling". *Corrosion Science.* Vol 69, pp. 110–122.
- [51] M. Motamedi, A. Tehrani-Bagha, M. Mahdavian. (2013). Effect of aging time on corrosion inhibition of cationic surfactant on mild steel in sulfamic acid cleaning solution. *Corrosion Science.* Vol 70, pp. 46–54.
- [52] Atta. A.M, El-Azabawy. O.E, Ismail. H.S, Hegazy. M.A. (2011). "Novel dispersed magnetite core-shell nanogel polymers as corrosion inhibitors for carbon steel in acidic medium". *Corrosion Science.* Vol. 53, pp. 1680-1689.
- [53] Mojtaba Bagherzadeha, Hedayat Haddadi, Maryam Iranpour. (2016). "Electrochemical evaluation and surface study of magnetite/PANInanocomposite for carbon steel protection in 3.5% NaCl". *Progress in Organic Coatings.* Vol.101, pp. 149–160.
- [54] Khaled. K. F, Elhabib. O. A, El-mghraby. A, Ibrahim. O. B, Ibrahim Magdy A. M. (2010). "Inhibitive effect of thiosemicarbazone derivative on corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution". *Journal of Materials and Environmental Science* . Vol. 1, pp.139–150.
- [55] Yüce .AO, Mert. BD, Kardaş. G, Yazıcı. B. (2014). "Electrochemical and quantum chemical studies of 2-amino-4-methyl-thiazole as corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution". *Corrosion Science.* Vol. 83, pp. 310–316.
- [56] Morad. M. S and Sarhan. A. A. O . (2008). "Application of some ferrocene derivatives in the field of corrosion inhibition". *Corrosion Science,* Vol. 50, pp.744-753.

- [57] I.B. Obota, Ikenna B. Onyeachu, A.Madhan Kumar. (2017). "Sodium alginate: A promising biopolymer for corrosion protection of API X60 high strength carbon steel in saline medium". Carbohydrate Polymers. Vol 178, pp. 200-208.
- [58] Weihua Li, Huiwen Tian, Ang Liu, Xiang Gao, Peng Han, Rui Ding, Cuizhen Yang, Dapeng Wang. "Controlled delivery of multi-substituted triazole by metal-organic framework for efficient inhibition of mild steel corrosion in neutral chloride solution". Corrosion science. Vol 131, pp.1-16.
- [59] To Thi Xuan Hang, Nguyen Thuy Duong, Gervasi Julien, Paint Yoann, Gonon. Maurice, Olivier Marie-Georges. (2017) "Corrosion inhibition of carbon steel by hydrotalcites modified with different organic carboxylic acids for organic coatings". Progress in Organic Coatings. 10.1016/j.porgcoat.2017.12.006.
- [60] Abdelhadi El jaouhari , Savasü Kaya , Sana Ben jadi , Zaynab Aouzal , Mimouna Bouabdellaoui , El Arbi Bazzaoui , Sü aban Erdoùgan , Mohammed Bazzaoui. "Experimental and MDS studies of corrosion inhibition of carbon steel by saccharinate sodium". Surfaces and Interfaces. Vol 10, pp.11-18.
- [61] J. A. Calderón, F. A. Vásquez, J. A. Carreño. (2016). "Adsorption and performance of the 2-mercaptobenzimidazole as a carbon steel corrosion inhibitor in EDTA solutions". Materials Chemistry and Physics. Vol 185, pp. 218-226.
- [62] Y.Z. Li, N. Xu, X.P. Guo, G.A. (2017). "Zhang. Inhibition effect of imidazoline inhibitor on the crevice corrosion of N80 carbon steel in the CO<sub>2</sub>-saturated NaCl solution containing acetic acid". Corrosion Science. Vol 126, pp.127-141.
- [63] Bashir J. Usman, Saviour A. Umoren, Zuhair M. Gasem. ( 2017). "Inhibition of API 5L X60 steel corrosion in CO<sub>2</sub>-saturated 3.5% NaCl solution by tannic acid and synergistic effect of KI additive". Journal of Molecular Liquids. Volume 237, pp. 146-156.
- [64] Aasem Zeino, Ismail Abdulazeez, Mazen Khaled, Mohammed W. Jawich, Ime B. Obot "Mechanistic study of polyaspartic acid (PASP) as eco-friendly corrosion inhibitor on mild steel in 3% NaCl aerated solution" journal of molecular liquids. Journal of Molecular Liquids. Vol 250, pp. 50-62.
- [65] Deyab. M.A, Ouarsal. R, Lachkar. M, El Bali. B, Essehli. R. (2016). "Phosphites compound: Novel corrosion inhibitor for radioactive waste container (carbon steel) in simulated Callovo-Oxfordian (CO<sub>x</sub>) groundwater". Journal of Molecular Liquids. Vol.219, pp. 994-999.

***CHAPITRE IV***  
***EFFET SYNERGIQUE DES***  
***INHIBITEURS SUR LA CORROSION***  
***DE ZINC ALLIE ET DE L'ACIER AU***  
***CARBONE DANS UNE SOLUTION DE***  
***NaCl à 3%***

## **IV.1.Introduction**

Il est connu que l'inhibition de la corrosion peut être améliorée par la présence de plusieurs inhibiteurs ou par addition de certains composés (molécules ou ions dans le milieu corrosif. Ce phénomène appelé effet de synergie a été étudié par différents auteurs. [1]

Cette étude est basée sur la recherche d'effets de synergie par l'association d'inhibiteurs de corrosion, ayant des mécanismes d'action différents. La sélection des candidats potentiels a été établie selon des critères précis tels que l'efficacité inhibitrice, la toxicité et le coût. D'un point de vue industriel, la présence d'inhibiteurs efficaces dans les différents procédés de protection est une nécessité.

## **IV.2.Définition**

L'effet de synergie est le résultat de l'action de deux inhibiteurs présents en solution ; dans ce cas, l'efficacité inhibitrice est meilleure que les deux inhibiteurs pris séparément [2]. Ils constituent un groupe important qu'il soit difficile de classer dans les catégories précédentes car ils modifient à la fois les réactions anodique et cathodique en affectant l'ensemble de la surface. Leur efficacité, qui est fonction de leur concentration, suggère que leur action est le résultat d'une adsorption à la surface du matériau. Cette adsorption dépend de la charge ionique de l'inhibiteur et des charges électriques présentes à la surface du métal.

De ce fait, on observe souvent des effets de synergie avec des ions tels que les chlorures ou les bromures. La structure moléculaire est un paramètre important pour l'adsorption : forces de liaison, compacité de la couche adsorbée, interaction entre molécules [3].

## **IV.3.Mécanismes d'adsorption de l'effet de synergie**

- **Adsorption compétitive, coopérative**

Les propriétés inhibitrices de différentes synergies ont été étudiées à l'aide du relevé d' $E_{\text{CORR}}$  au cours du temps, du tracé des courbes courant-tension et des diagrammes d'impédance. Ces mesures ont été réalisées avec les mêmes conditions opératoires que celles utilisées pour chaque inhibiteur.

Aramaki [4-5] a proposé deux mécanismes d'adsorption afin d'expliquer l'effet de synergie observé lorsque deux inhibiteurs sont simultanément présents dans une solution.

Ces auteurs proposent que l'effet de synergie résulte soit d'une adsorption compétitive, soit d'une adsorption coopérative entre les composés. Dans le premier cas, les deux composés

## Chapitre. IV .Effet synergique des inhibiteurs sur la corrosion de zinc allie et de l'acier au carbone dans un milieu de NaCl à 3%

sont adsorbés sur des sites différents à la surface de l'électrode alors que dans le deuxième cas, l'un est chimisorbé sur la surface du métal et l'autre vient se physisorber sur celui-ci.

Selon Aramaki, les phénomènes d'adsorption sont caractérisés par un facteur de synergie "s" défini selon l'équation IV.1 :

$$S = \frac{1 - E_{1+2}}{1 - E'_{1+2}} \quad (IV.1)$$

$E_{1+2}$  Et  $E'_{1+2}$  sont les efficacités du mélange inhibiteur calculées et mesurées, respectivement.  $E_{1+2}$  est calculée selon l'équation IV.2 et  $E'_{1+2}$  est obtenue à partir des valeurs de la résistance de polarisation ( $R_p$ ) mesurées en présence du mélange selon l'équation IV.3. Dans cette dernière expression,  $R_{p0}$  est la résistance de polarisation mesurée en absence d'inhibiteur.

$$E_{1+2} = E_1 + E_2 - E_1 E_2 \quad (IV.2)$$

$$E'_{1+2} = 1 - \frac{1/R_{p1+2}}{1/R_{p0}} \quad (IV.3)$$

Dans l'équation IV.2, l'efficacité inhibitrice de chaque composé ( $E_1$  et  $E_2$ ) est calculée selon l'équation IV.3 mais en utilisant les valeurs mesurées de  $R_{p1}$  et  $R_{p2}$  en présence de chaque inhibiteur. Il est important de souligner qu'Aramaki [4] a expliqué l'effet de synergie soit par une adsorption compétitive, soit par une adsorption coopérative entre les deux composés. Dans le premier cas, les deux composés sont adsorbés sur des sites différents à la surface de l'électrode alors que dans le second cas, un est chimisorbé sur la surface du métal et l'autre vient se physisorber sur celui-ci. Si  $s < 1$ , c'est une adsorption compétitive et si  $s > 1$ , c'est une adsorption coopérative.

### IV.4. étude de l'effet synergique des inhibiteurs sur la corrosion de zinc

H. B. RUDRESH et S. M. MAYANNA(1979) ont été étudiées l'effet des ions halogénures sur la dissolution spontanée et la polarisation anodique et cathodique du zinc dans une solution d'acide perchlorique avec et sans n-déthylamine. Les ions halogénures ont renforcé la corrosion du zinc, tandis que la n-détylamine a inhibé la corrosion du zinc. L'efficacité de l'inhibiteur de la n-détylamine est significativement augmentée par la présence d'ions halogénures. Une valeur de couverture de surface cohérente est obtenue à la fois à partir d'études de perte de poids et de polarisation, la n-détylamine agit principalement

## Chapitre. IV .Effet synergique des inhibiteurs sur la corrosion de zinc allié et de l'acier au carbone dans un milieu de NaCl à 3%

---

comme un inhibiteur cathodique. La modification de l'énergie libre d'adsorption de la n-décylamine en présence d'ions halogénures est expliquée en termes de changement du mécanisme d'inhibition de la corrosion. La synergie des ions n-décylamine et halogénure est discutée à partir d'un point de vue d'un modèle de co-adsorption des ions halogénures et de la n-décylamine [6].

Kunitsugu Aramaki(2002) a rapporté que le chlorure de cérium (III)  $CeCl_3$  et l'octylthiopropionate de sodium  $C_8H_{17}S(CH_2)_2COONa$ (NaOTP) sont des inhibiteurs efficaces de la corrosion du zinc dans NaCl 0,5 M, l'effet synergique de la corrosion du zinc dans une solution de NaCl 0,5 M aérée par un mélange de ces inhibiteurs a été étudiée par des mesures de polarisation après immersion d'une électrode de zinc dans la solution pendant plusieurs heures. L'efficacité d'inhibition de mélange était élevé, 95,1% après 3 et 120 h. La spectroscopie de photoélectrons X et la microanalyse par sonde électronique de l'électrode inhibée ont révélé que la surface de zinc était recouverte d'un film protecteur composé d'oxyde hydraté ou hydroxylé riche en Ce, d'une petite quantité de  $Zn(OH)_2$  et d'une trace de  $Zn(OTP)_2$  chélate [7].

E. Rocca et al ont été étudiés l'action combinée de l'heptanoate de sodium ( $CH_3(CH_2)_5COONa$ , notée NCa7) et du 3-méthylbenzotriazole (nommé tolutriazol, TTA) sur la corrosion du zinc. Des mesures électrochimiques stationnaires et dynamiques ont montré que l'association de NCa7 et de TTA provoque la formation d'une couche passive insoluble et hydrophobe, et conduit à une synergie positive entre les actions inhibitrices anodique et cathodique des deux composés respectifs. Selon l'analyse XPS et MEB, le matériau de protection est une couche contenant des cations zinc, anion heptanoate, et des molécules TTA, formées par un mécanisme de précipitation sur la surface du zinc. Conformément aux propriétés de coordination entre  $Zn^{2+}$  et TTA déterminées par titration du pH, les molécules TTA sont piégées dans un savon de zinc, probablement dans un composé,  $Zn(TTA)_2(C_7)_2$ , ce qui explique l'efficacité de cette formulation dans le climat [8].

Song Liu et al (2011) ont étudiés l'effet du benzotriazole (BTA), du  $Na_3PO_4$  et de leur mélange sur la corrosion du zinc dans une solution aqueuse aérée de bromure de tétra-n-butylammonium (TBAB) à 17% en poids (0,534 mol l<sup>-1</sup>) a été étudié par perte de poids essai, test de polarisation potentiodynamique, spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et techniques SEM / EDX. Les résultats expérimentaux ont montré que BTA ou  $Na_3PO_4$  ou un mélange inhibiteur pourrait protéger le zinc dans une solution aqueuse de TBAB. Les combinaisons d'inhibiteurs ont conduit à des rendements plus élevés par rapport à ceux

#### **Chapitre. IV .Effet synergique des inhibiteurs sur la corrosion de zinc allié et de l'acier au carbone dans un milieu de NaCl à 3%**

---

obtenus lorsqu'ils sont ajoutés individuellement. Une efficacité d'inhibition d'un mélange d'inhibiteurs constitué de  $0,5 \text{ g L}^{-1}$  de BTA et  $1 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  était supérieure à 97% [8].

N.K. Shah et al(2005) ont étudiés la corrosion du zinc dans l'acide sulfurique contenant différentes anilines-N-salicylidènes m-substituées. Des efficacités d'inhibiteur de 99% ont été observées. Il semble que la partie salicylidène de l'inhibiteur incluant le groupe iminique dans la molécule joue un rôle dominant dans l'inhibition. En ce qui concerne l'effet de la période d'exposition et de la température, le m-CNS s'est avéré être le meilleur. Pour tous les cinq inhibiteurs, les chaleurs d'adsorption et les énergies libres d'adsorption sont négatives, alors que les entropies d'adsorption sont positives. Les énergies libres d'adsorption sont plus négatives dans le cas de très bons inhibiteurs comme le m-TNS et le m-CNS, indiquant une forte interaction des molécules d'inhibiteurs avec la surface du métal. Les énergies d'activation en présence de ces inhibiteurs sont supérieures à celles de l'acide ordinaire. L'adsorption de ces inhibiteurs suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir. L'effet conjoint du courant cathodique externe et de l'inhibiteur est observé comme synergique ou additif. Les études de polarisation galvanostatique indiquent qu'il s'agit d'inhibiteurs de type mixte ayant une action prédominante sur les cathodes locales. Le mécanisme de l'action des inhibiteurs a été fourni [9].

Weishan Li et al ont étudiés la synergie de l'imidazole (IMZ) et du poly (éthylène glycol) 600 (PEG) pour l'inhibition de la corrosion du zinc dans une solution de  $3 \text{ mol de L}^{-1}$  KOH , en utilisant une combinaison de méthodes électrochimiques et gravimétriques. La microscopie électronique à balayage, la différence de structure moléculaire, de cycle pour IMZ et de chaîne pour PEG, et de liaison des atomes avec le zinc, l'azote dans IMZ et l'oxygène dans le PEG, contribue à cet effet synergique. IMZ inhibe la corrosion du zinc en réduisant principalement la réaction anodique, alors que le PEG en abaissant la réaction cathodique. Les performances de stockage des batteries au dioxyde de zinc-manganèse utilisant IMZ et / ou PEG comme inhibiteurs ont été déterminées par un test de décharge, avec une comparaison de la batterie utilisant du mercure comme inhibiteur. La batterie contenant 0,05% d'IMZ + 0,05% de PEG présente une meilleure performance que la batterie contenant du mercure, en particulier lorsqu'elle est déchargée à une vitesse élevée. [10].

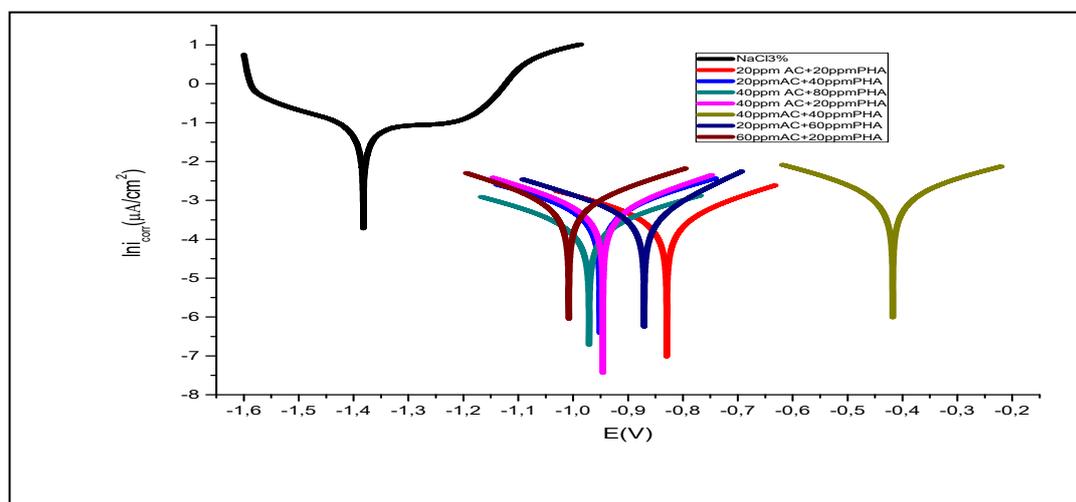
M. Liang et al(2011) ont été étudiées l'effet synergique entre le polyéthylène glycol 600 et le polysorbate 20 sur la corrosion de zinc en milieu KOH [11].

R. Tourir et al(2016) ont étudiés L'influence du Sodium Gluconate (SG), du bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) et de leur mélange sur la corrosion de l'acier galvanisé dans une solution de NaCl à 3,0% ; en utilisant la mesure électrochimique couplée à la microscopie électronique à balayage (MEB). Les mesures de polarisation ont indiqué que SG, CTAB et leur mélange agissent comme des inhibiteurs de type cathodique. En effet, un effet synergique a été trouvé entre SG et CTAB. En effet, l'efficacité d'inhibition du mélange atteint 94% à  $10^{-3}$  M de SG avec  $2.74 \times 10^{-5}$  M de CTAB. En outre, cette efficacité d'inhibition améliorée remarquablement avec le temps d'immersion et la température. Les observations MEB et l'analyse par rayons X à dispersion d'énergie (EDX) ont indiqué que l'homogénéité de la surface augmente avec l'addition du mélange. Enfin, les paramètres thermodynamiques ont été déterminés et discutés [12].

#### **IV.5. nos résultats sur l'étude de l'effet de synergie entre l'acétanilide et le parahydroxyacétanilide sur la corrosion de zinc allié.**

##### **IV. 5. 1. Courbes de polarisation**

La figure. IV.1 montre les courbes de polarisation potentiodynamique du zinc allié dans une solution de NaCl à 3% en absence et en présence de différentes concentrations du mélange (AC + PHA).



**Figure .IV.1.** Courbes de polarisation de zinc allie pour différentes concentration de mélange (AC+PHA) dans une solution de 3% Na Cl à 25°C.

D'après la figure IV.1, nous remarquons pour la courbe sans inhibiteur ,que le potentiel de corrosion a une valeur de -1382.3 mV/ECS, dans la branche anodique, nous observons

## Chapitre. IV .Effet synergique des inhibiteurs sur la corrosion de zinc allie et de l'acier au carbone dans un milieu de NaCl à 3%

l'apparition d'un palier de passivation de -1350 mV/ECS jusqu'à -1200 mV/ECS, suivi d'une augmentation de la densité de courant puis l'apparition d'un autre domaine de repassivation à partir de -1150 mV/ECS, alors que dans la branche cathodique le palier de diffusion est observé entre -1450 jusqu'à -1600 mV/ECS.

Comme le montre ces figures, l'ajout des différentes synergies à la fois se traduit par une très forte diminution des densités de courant anodique et cathodique par rapport au sans inhibiteur.

Les paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de polarisation sont regroupés dans le Tableau.IV.1.

**Table.IV.1.** Paramètres électrochimiques dérivés des courbes de polarisation pour le zinc allie dans un milieu de NaCl à 3% en absence et en présence de différentes synergies (AC + PHA) à 25 °C.

$C_{inh}$ (ppm)	$-E(i=0)$ (mV)	$I_{corr}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$B_a$ (mV)	$-B_c$ (mV)	$\Theta$	E(%)
o	1382.3	25.4	138.6	144.4		
20AC+20PHA	829.486	0.392	244.2	302.4	0.9845	98.45
20AC+40PHA	951.158	0.614	265	293.7	0.9758	97.58
40AC+80PHA	970.794	0.268	284	288.9	0.9894	98.94
40AC+40PHA	417.715	1.832	312.3	297.8	0.928	92.8
20AC+60PHA	870.557	0.407	155.6	236.9	0.984	98.4
40AC+20PHA	945.61	0.58	222.1	242.9	0.9665	96.65
60AC+20PHA	1007.8	0.85	236.2	238	0.9771	97.71

L'analyse de tableau.IV.1, montre que les densités du courant de corrosion ont diminuées sensiblement en présences de différentes synergies et par conséquent l'ajout des deux inhibiteurs en même temps augmente l'efficacité inhibitrice de 88.0 % pour 40ppm AC et 87% pour 80ppm PHA à 98.94% dans le cas de mélange (40ppm AC +80ppm PHA) (Figure.IV.2). Cette action est expliquée par un effet de synergie entre l'acétanilide et le parahydroxy acétanilide. Le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs plus électropositives. Selon Ferreira et col. [13] et Li et col. [14], si le potentiel de corrosion en présence de l'inhibiteur se déplace d'une valeur supérieure à 85 mV par rapport au blanc, l'inhibiteur peut être considéré comme inhibiteur anodique ou cathodique. Dans notre cas, la variation du potentiel est supérieure à 85mV. Ce résultat nous amène à dire que toutes les synergies sont des inhibiteurs de type anodique.

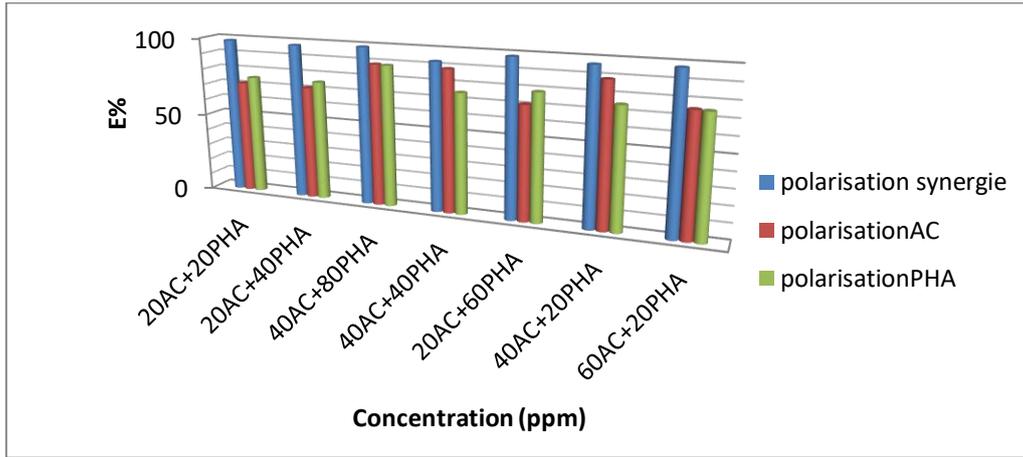


Figure .IV.2. Variation de l'efficacité inhibitrice d'AC, de PHA et de leurs synergies en fonction de sa concentration dans NaCl à 3% obtenu par la méthode de polarisation.

### IV. 5. 2. Diagrammes d'impédance

Les diagrammes de Nyquist et la représentation de Bode de zinc allie dans une solution de NaCl à 3% avant et après addition de différents mélanges d'AC+PHA sont représentés sur les figures IV.3, a et b.

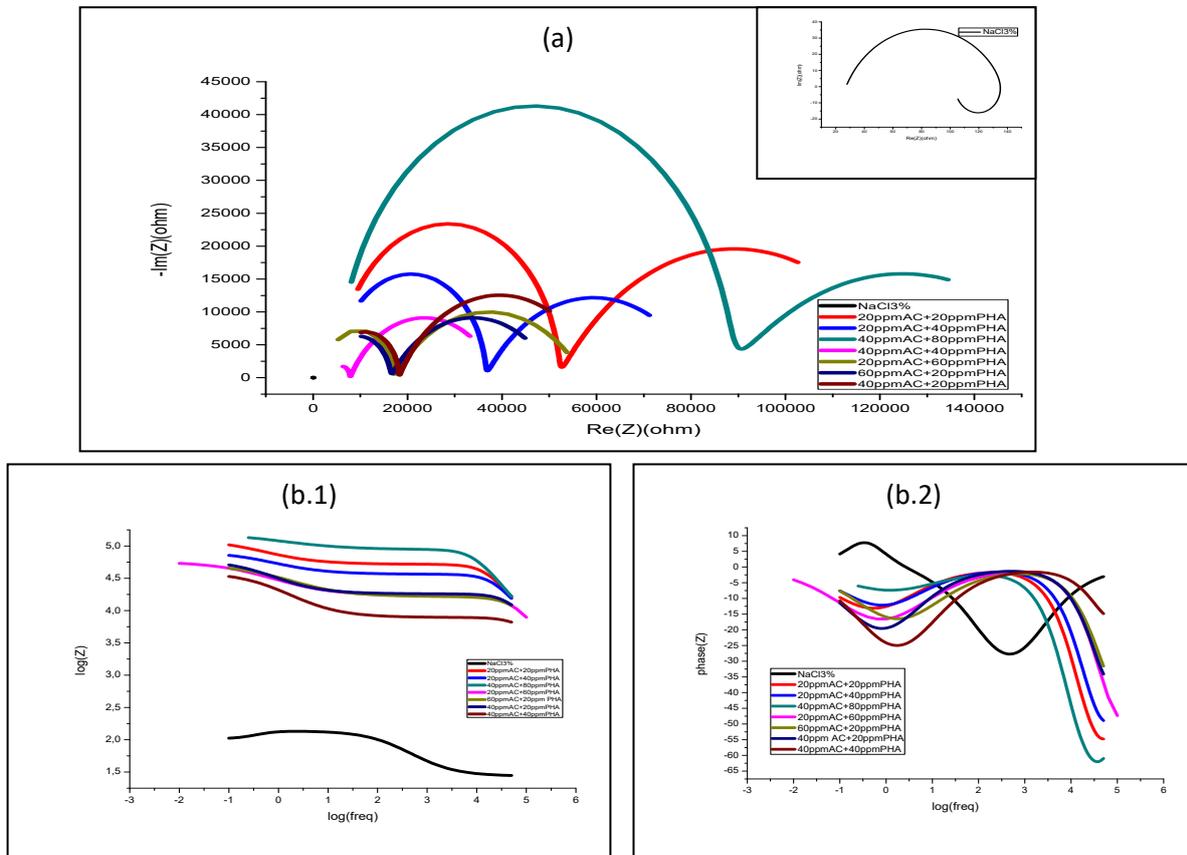


Figure .IV. 3. Les courbes de Nyquist (a) et Bode (b.1etb. 2) pour le zinc allie dans un milieu de NaCl sans et avec differentes concentrations de synergies (AC+PHA).

**Chapitre. IV .Effet synergique des inhibiteurs sur la corrosion de zinc allie et de l'acier au carbone dans un milieu de NaCl à3%**

Les courbes d'impédances (fig.VI.3, a) obtenues pour le zinc allié dans une solution de NaCl 3% sans et avec addition de différentes concentrations de mélange (AC + PHA) ont été réalisées dans le potentiel du circuit ouvert. Le diagramme de Nyquist tracé pour le zinc en contact avec NaCl à3%, présente une boucle capacitive dans le domaine des hautes fréquences, et une boucle inductive dans le domaine des basses fréquences.

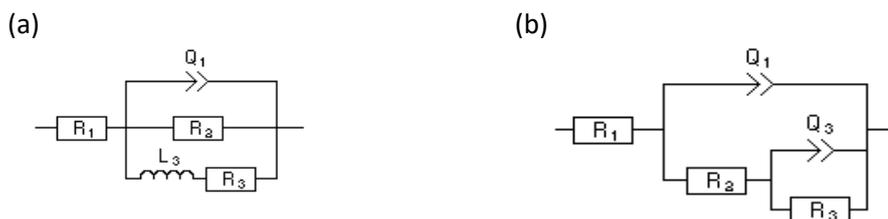
Nous remarquons que pour toutes les synergies entre AC et PHA, les diagrammes d'impédance présentent deux boucles capacitives, les premières boucles sont attribuées au transfert de charge, tandis que les deuxièmes boules sont attribuées à l'adsorption du film inhibiteur sur la surface métallique. Leurs données expérimentales ont été extraites en utilisant le même circuit équivalent électrique, présenté à la Fig.VI.3, b. Ces évolutions peuvent être dues à l'augmentation des quantités de molécules inhibitrices adsorbées sur la surface métallique [15-16]. Le CPE a modélisé le phénomène de dépression qui était principalement lié à la dispersion de fréquence, à la rugosité de surface, aux dislocations, à la distribution des sites actifs et à la formation de couches poreuses. L'impédance du CPE est décrite comme [17]:

$$Z_{CPE} = Y_0^{-1}(j\omega)^{-n} \tag{VI.4}$$

Ici,  $Y_0$  est la grandeur de CPE;  $\omega$  est la fréquence angulaire;  $j^2 = -1$  est un nombre imaginaire; et  $n$  est l'exposant CPE. Pour  $n = 1$ , CPE est un condensateur pur et pour  $n = -1$ , CPE est un inducteur. La capacité de double couche ( $C_{dl}$ ) a été simulée en utilisant l'élément de phase constante. Les valeurs de  $C_{dl}$  ont été obtenues à une fréquence à laquelle la composante imaginaire de l'impédance est maximale [18-19]:

$$C_{dl} = Y_0(2\pi f_{max})^{n-1} \tag{VI.5}$$

Ici,  $f_{max}$  est la fréquence à laquelle la partie imaginaire du spectre d'impédance est maximale. Alors que les paramètres d'impédance obtenus à partir de l'EIS ont été utilisés pour calculer l'efficacité d'inhibition (équation (III.3) [20].



**Figure .VI.4.** Le circuit équivalent simule les données d'impédance pour le zinc allie sans (a) et avec l'inhibiteur (AC + PHA) (b).

## Chapitre. IV .Effet synergique des inhibiteurs sur la corrosion de zinc allie et de l'acier au carbone dans un milieu de NaCl à3%

Les différents paramètres électrochimiques déduits des diagrammes d'impédance de zinc allié dans NaCl à 3% en absence et en présence des différentes synergies sont présentés sur le tableau. IV.2.

**Table.IV.2.** Les paramètres électrochimiques d'EIS pour le zinc allie dans une solution de NaCl 3% sans et avec différentes concentrations de synergies (AC + PHA).

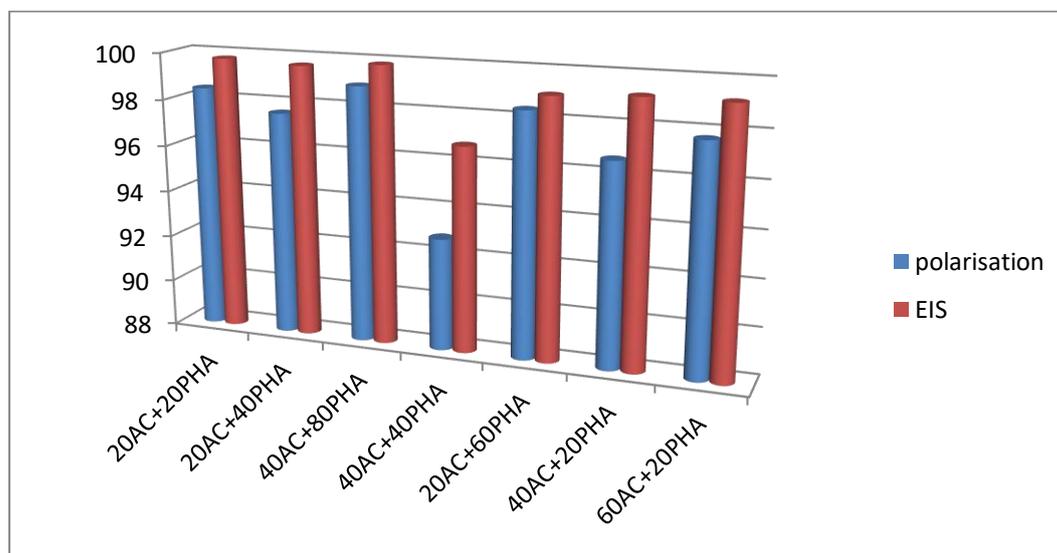
$C_{inh}$ (ppm)	$R_s$ (ohm.cm <sup>2</sup> )	$CPE1$ (F/cm <sup>2</sup> )	$a_1$	$R_{ct}$ (ohm.cm <sup>2</sup> )	$CPE3$ (F/cm <sup>2</sup> )	$a_3$	$L$	$R_p$ (ohm.cm <sup>2</sup> )	$E(\%)$
0	27.21	61.31e <sup>-6</sup>	0.72	110.7	/	/	138	245.7	/
20AC+20PHA	5244	0.2153e <sup>-9</sup>	1	46747	9.871e <sup>-6</sup>	0.61		74344	99.76
20AC+40PHA	5003	0.2279e <sup>-9</sup>	1	31478	11.81e <sup>-6</sup>	0.62		45741	99.64
40AC+80PHA	5466	0.212e <sup>-9</sup>	1	82258	6.832e <sup>-6</sup>	0.51		74299	99.86
20AC+60PHA	2449	0.2201e <sup>-9</sup>	1	14484	17.73e <sup>-6</sup>	0.58		40442	99.03
60AC+20PHA	2724	0.4229e <sup>-9</sup>	0.94	13732	11.54e <sup>-6</sup>	0.61		34789	99.19
40AC+20PHA	4231	0.265e <sup>-9</sup>	1	13905	14.21e <sup>-6</sup>	0.67		42713	99.2
40AC+40PHA	4385	0.7788e <sup>-9</sup>	1	3434	14.51e <sup>-6</sup>	0.66		31426	96.77

Le tableau.VI.2, montre clairement que les valeurs de  $R_{ct}$  augmentent alors que les valeurs de  $C_{dl}$  diminuent avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur. Nous remarquons que la résistance de transfert  $R_{tc}$  augmente en présence des différentes combinaisons notamment pour la synergie 40ppmAC+80ppmPHA où elle atteint 74299Ohm.cm<sup>2</sup>, à laquelle correspond la valeur minimale de la  $C_{dl}$  (0,21.10<sup>-3</sup> μF/cm<sup>2</sup>). Cette résultat liée à la formation d'une couche protectrice sur l'interface métal / solution [21- 22].

En d'autres termes, la diminution de  $C_{dl}$  indique une diminution de l'épaisseur de la couche d'oxyde de surface. L'influence du processus d'électrode sur la cinétique est basée sur la couche d'oxyde modifiée en présence d'inhibiteurs [23].En conséquence, une couche protectrice a été adsorbée sur la surface de l'électrode pour contrôler l'étendue de la dissolution [24]. Ceux-ci ont été attribués au fait que l'adsorption des AC et PHA déplaçait les molécules d'eau et d'autres ions qui étaient initialement adsorbés sur l'interface métal / solution [24- 25].

## Chapitre. IV .Effet synergique des inhibiteurs sur la corrosion de zinc allié et de l'acier au carbone dans un milieu de NaCl à 3%

La meilleure efficacité inhibitrice est atteinte 99.86 % pour la synergie (40ppm AC +80ppm PHA). Les efficacités d'inhibition calculées à partir des mesures d'impédance montrent la même tendance que celles obtenues à partir des méthodes de polarisation de Tafel (Figure .VI.5).



**Figure .VI.5.** Comparaison entre l'efficacité inhibitrice des différentes synergies en fonction de sa concentration dans NaCl à 3% obtenue par les deux méthodes d'études.

Le paramètre de synergie  $S$  a été calculé à partir des données d'impédance selon les équations décrites dans la littérature [26]. Si  $S < 1$ , il s'agit d'une adsorption compétitive et si  $S > 1$ , il s'agit d'une adsorption coopérative. D'après les résultats obtenus, pour toutes les synergies étudiées, nous sommes en présence d'une adsorption coopérative ( $S > 1$ ) entre AC et PHA. [27]. L'effet de synergie résulte de l'augmentation du recouvrement de la surface par une double interaction ionique entre les anions et les cations des deux inhibiteurs.

### IV.5.3. Etude de la surface du métal par microscopie électronique à balayage (MEB)

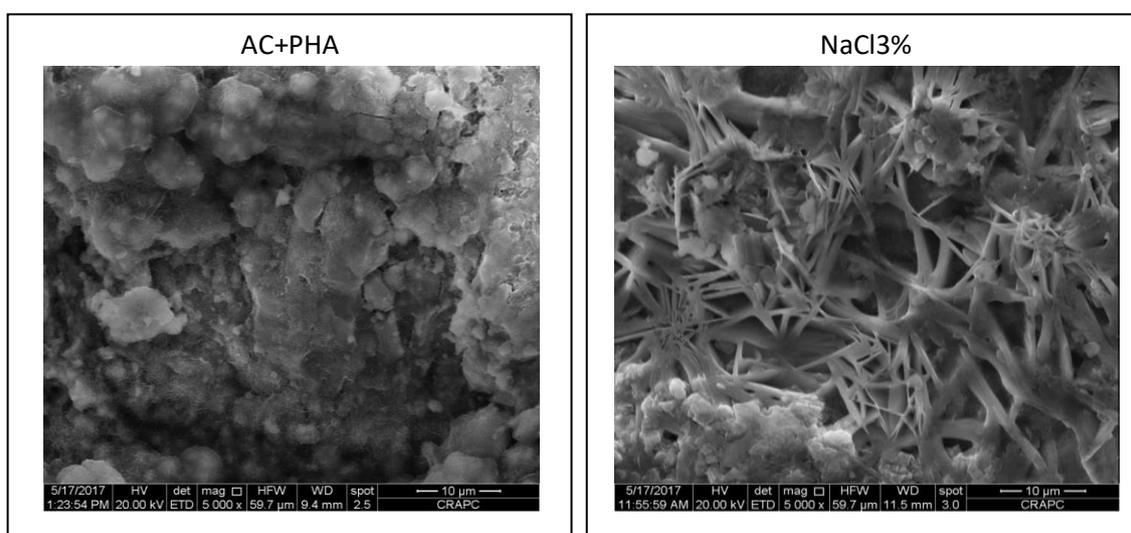
La détermination de la morphologie du film ainsi formé sur la surface de zinc allié a été réalisée par microscopie électronique à balayage. La **figure .IV.6**, présente les images prises sur les échantillons après 24 h d'immersion à 25°C dans NaCl à 3% en absence et en présence de 40ppm AC + 80ppm PHA.

L'examen des clichés (MEB) nous a permis en particulier la mise en évidence de la formation d'un film protecteur à la surface de zinc allié en présence du composé organique. En effet, nous remarquons sur l'image de la surface de zinc allié après 24h d'immersion à

## Chapitre. IV .Effet synergique des inhibiteurs sur la corrosion de zinc allie et de l'acier au carbone dans un milieu de NaCl à 3%

25°C dans NaCl à 3% seul que cette dernière est attaquée, ceci montre clairement que le zinc allie a subi une corrosion en absence de l'inhibiteur. Par contre, en présence de notre produit (AC+PHA), nous constatons sur l'image que la surface est recouverte d'un produit traduisant la présence d'un produit organique. Cette observation montre que l'inhibition est due à la formation d'un dépôt adhérent protégeant ainsi la surface de zinc allie face aux agressions du milieu corrosif.

Ces images montrent clairement que l'inhibition est due à la formation, par adsorption de molécules organiques, d'un dépôt protecteur stable et insoluble sur la surface de zinc allie qui ralentit le processus de corrosion dans la solution corrosive.



**Figure.IV. 6.** Micrographie (MEB) de la surface de zinc allie après 24 h d'immersion dans NaCl 3% en absence et en présence de 40ppm AC+ 80ppm PHA à 25°C.

### IV.6. Etude de l'effet synergique des inhibiteurs sur la corrosion de l'acier au carbone

L'inhibition de la corrosion peut être améliorée par la présence de plusieurs inhibiteurs dans le milieu corrosif. Ce phénomène, appelé effet de synergie a été étudié, par plusieurs auteurs tels que Putilova [28], Hackerman [29-30], Conway [31], Kolotykin [32], Schmidt [27], Rajendran[33], Umoren [34], Asefi [35], Li [39], Tasic [40], Obot [41].

Rajendran et al. [42] ont étudié l'effet de synergie du polyacrylamide (PAA), phenyl phosphonate (PPA) et de  $Zn^{2+}$  sur la corrosion de l'acier doux dans un milieu neutre contenant 60ppm de  $Cl^-$ . Ils ont démontré, via des techniques d'analyse de surface, que la combinaison de l'un des deux composés (PAA ou PPA) avec  $Zn^{2+}$  permet une amélioration du film formé (complexe  $Fe^{2+}$ -PAA ou  $Fe^{2+}$  -PPA) à la surface du métal.

## Chapitre. IV .Effet synergique des inhibiteurs sur la corrosion de zinc allié et de l'acier au carbone dans un milieu de NaCl à 3%

---

Dans les mêmes conditions, d'autres composés contenant des phosphonates (carboxymethyl phosphonic acid (CMPA) et 2- carboxyethyl phosphonic acid (2-CEPA)) ont été étudiés. La présence de  $Zn^{2+}$  contribue positivement à l'amélioration de la stabilité des complexes ( $Fe^{2+}$  - CMPA,  $Fe^{2+}$ -CEPA) formés à la surface de l'acier.

Demadis et al. [43] ont montré que la combinaison de l'amino-tris méthylène phosphonate et de  $Zn^{2+}$  produit une bonne inhibition de la corrosion de l'acier au carbone, cette action inhibitrice est influencée par le pH du milieu d'étude.

Zhang et al. [44] ont étudié l'effet de synergie existant en combinant les molécules suivantes l'acide polyaspartique (PASP), l'acide poly epoxy succinique (PESA), polyamino polyether méthylène phosphonate (PAPEMP) et sodium gluconate (Glu) avec le  $Zn^{2+}$  sur la corrosion de l'acier en milieu neutre. Cette étude a été faite par l'exploitation de plusieurs techniques. Ils ont trouvé que la molécule contenant un site de phosphonate a un pouvoir inhibiteur de la corrosion assez particulier.

Bingru Zhang et al(2015) ont étudiés les propriétés d'inhibition de la corrosion d'une combinaison de polyamidoamine dendrimères et de silicate de sodium pour l'acier au carbone dans l'eau douce. Les résultats montrent que cet inhibiteur de corrosion respectueux de l'environnement, à des doses relativement faibles, a un bon effet inhibiteur sur la corrosion de l'acier au carbone dans l'eau douce. L'adsorption d'une combinaison de dendrimères de polyamidoamine et de silicate de sodium obéit à une isotherme d'adsorption de Langmuir. Les études de polarisation potentiométrique montrent que l'inhibiteur de corrosion était un inhibiteur mixte [45].

A. Rochdi et al(2015) ont étudiés le Comportement électrochimique de l'acier à faible teneur en carbone dans un système d'eau de refroidissement simulé en absence et en présence de dérivés d'oxadiazole, à savoir le 2,5-bis (n méthylphényl) -1,3,4-oxadiazole avec (n = 2,3,4), noté n-MPOX, en utilisant des techniques de polarisation potentiodynamique et de spectroscopie d'impédance électrochimique. Les mesures de polarisation ont révélé que les dérivés d'oxadiazole inhibaient à la fois les réactions cathodiques et anodiques. L'efficacité de l'inhibition dépend de la position du groupe méthyle et suit la séquence: 3-MPOX > 4-MPOX > 2-MPOX. En outre, leurs inhibitions ont été renforcées par l'addition de biocide CTAB non oxydant. Ainsi, une grande plaque de passivation a été enregistrée dans le cas du mélange 1 (3 MPOX + CTAB) qui a renforcé la résistance de l'acier à faible teneur en carbone contre la corrosion par piqûres [46].

## Chapitre. IV .Effet synergique des inhibiteurs sur la corrosion de zinc allie et de l'acier au carbone dans un milieu de NaCl à3%

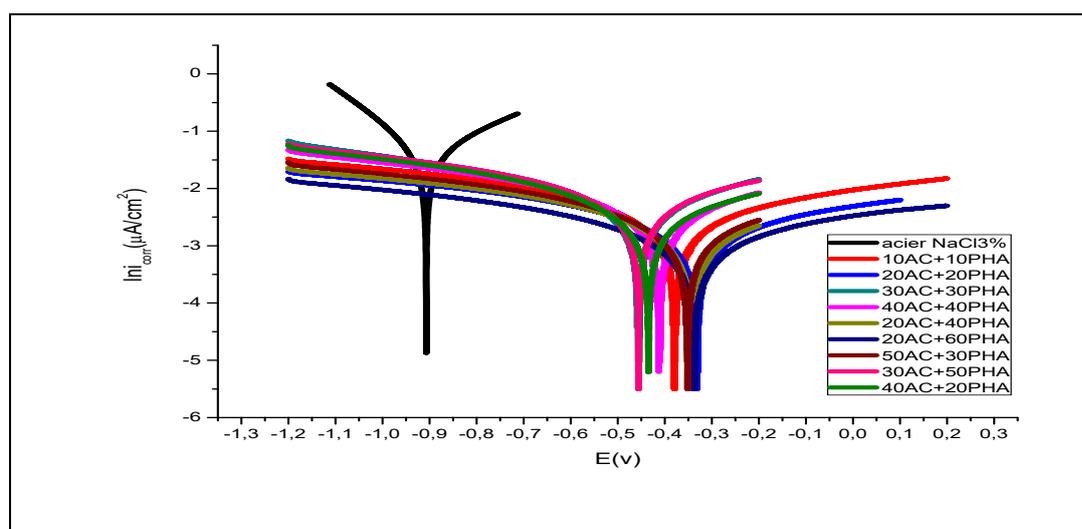
M.A. Azaroual et al(2016) ont étudiés L'influence du gluconate de sodium (SG), du bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB) et de leur mélange sur la corrosion de l'acier galvanisé dans une solution de NaCl à 3,0% a été étudiée en utilisant la mesure électrochimique couplée à la microscopie électronique à balayage. Les mesures de polarisation ont indiqué que SG, CTAB et leur mélange agissent comme des inhibiteurs de type cathodique. un effet synergique a été trouvé entre SG et CTAB. L'efficacité d'inhibition du mélange atteint 94% à  $10^{-3}$  M de SG avec  $2,74 \times 10^{-5}$  M de CTAB [47].

Soheila Javadian et al ont étudié l'effet synergique des agents de surface mixtes cationiques et anioniques sur le comportement de l'inhibiteur de corrosion de l'acier doux dans 3,5% de NaCl . Les solutions de mélanges CTAB / SDS ont présenté des propriétés d'inhibition plus appropriées par rapport aux solutions des tensioactifs individuels. Les études de polarisation potentiométrique ont indiqué que les inhibiteurs étudiés étaient des inhibiteurs de type mixte. [48].

### IV.7. nos résultats sur l'étude de l'effet synergique entre l'acétanilide et le para hydroxy acétanilide sur la corrosion de l'acier au carbone

#### IV.7.1.Courbes de polarisation

La figure.IV.7, représente les courbes de polarisation de l'acier au carbone immergé dans un milieu de NaCl à 3%, en absence et en présence de différents mélanges des inhibiteurs (AC+PHA).



**Figure .IV.7.** Courbes de polarisation de l'acier au Carbone pour différentes concentration de mélanges (AC+PHA) dans une solution de 3% NaCl à 25°C.

## Chapitre. IV .Effet synergique des inhibiteurs sur la corrosion de zinc allie et de l'acier au carbone dans un milieu de NaCl à 3%

Les courbes de polarisation de l'acier au carbone dans NaCl à 3% avec différentes concentrations d'inhibiteurs sont montrées sur la figure.IV.8. L'addition de différents mélanges d'AC+PHA dans NaCl à 3% se traduit par une très forte diminution des densités de courant anodique et cathodique par rapport au sans inhibiteur et déplace le potentiel de corrosion vers des valeurs plus électropositives, pour les branches cathodique et anodique aucun changement n'a été observé par rapport à celles sans inhibiteurs. , le mélange doit être reconnu comme inhibiteur de type -anodique [49].

**Table .IV.3.** Paramètres électrochimiques dérivés des courbes de polarisation pour l'acier au carbone dans un milieu de NaCl à 3% en absence et en présence de déférents mélanges (AC + PHA) à 25 °C.

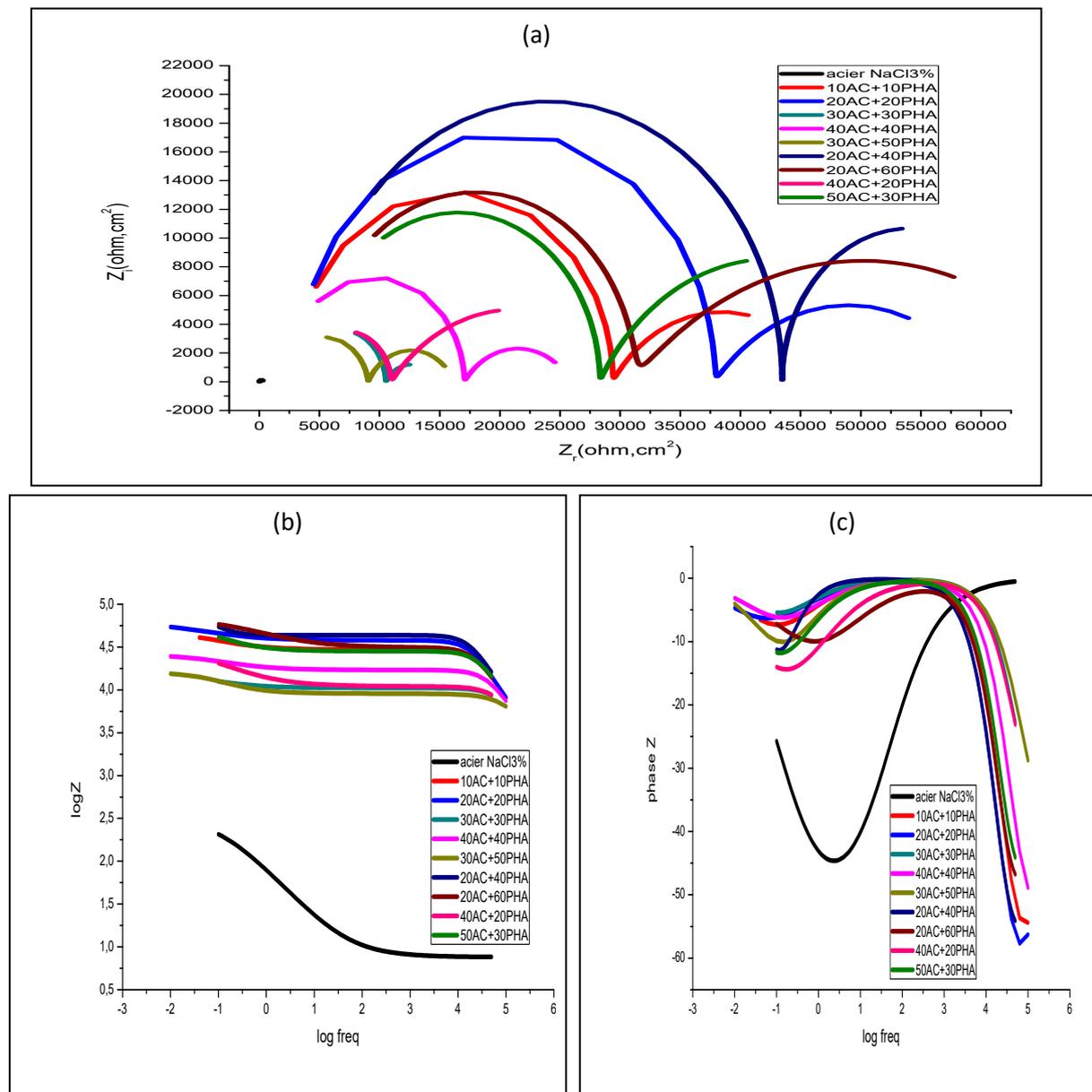
C(ppm)	E(i=0)	i <sub>corr</sub>	B <sub>a</sub> (mv)	B <sub>c</sub> (mv)	E(%)
0	-907.134	48.1	306.8	-179.8	/
10AC+10PHA	-377.189	1.37	335.8	-292.9	97.15
20AC+20PHA	-329.678	0.821	330.4	-298.7	98.30
30AC+30PHA	-455.478	2.526	303.8	-301.2	94.76
40AC+40PHA	-417.715	1.832	312.3	-297.8	96.20
20AC+40PHA	-330.109	0.756	268.2	-286.5	98.42
20AC+60PHA	-336.044	0.53	325	-296.7	99.00
40AC+20PHA	-432.423	1.833	330.8	-276.7	96.20
50AC+30PHA	-356.011	0.91	334.5	-281.4	98.10
30AC+50PHA	-454.535	2.781	321.6	-303.5	94.02

L'analyse de tableau. IV.3, montre que les densités du courant de corrosion ont diminuées sensiblement en présences de déférentes synergies et par conséquent l'ajout des deux inhibiteurs en même temps augmente l'efficacité inhibitrice de 80.79 % pour 20ppm AC et 89.49% pour 60ppm PHA à 99% dans le cas de mélange (20ppm AC +60ppm PHA)et le même remarque est observées pour les autre synergies. Cette action est expliquée par un effet de synergie entre l'acétanilide et le parahydroxy acétanilide. Le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs plus électropositives. Dans notre cas, la variation du potentiel est supérieure à 85mV. Ce résultat nous amène à dire que toutes les synergies sont des inhibiteurs de type anodique. [50-51].

L'efficacité inhibitrice est calculée à partir de la relation (III.3). La meilleure efficacité inhibitrice est obtenue pour le mélange 20ppmAC + 60ppm PHA qui est de 99%.

### IV.7.2.Diagrammes d'impédance électrochimique

La figure. IV.8. Représentant les diagrammes d'impédance sous forme de Nyquist de l'acier au carbone après 2 h d'immersion dans NaCl à3% en absence et en présence de différente synergie entre AC+PHA.



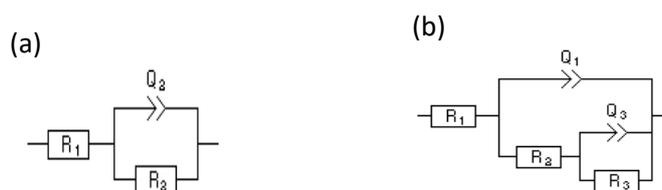
**Fig.IV.8.** Courbe de Nyquist (a) et Bode (b) de l'acier au carbone dans une solution de NaCl à 3% sans et avec différentes concentrations de mélange (AC+PHA).

D'après la figure. IV.8, nous observons l'existence des deux boucles capacitatives la première aux hautes fréquences attribuée au transfert de charge, tandis que la deuxième

## Chapitre. IV .Effet synergique des inhibiteurs sur la corrosion de zinc allie et de l'acier au carbone dans un milieu de NaCl à 3%

boucle aux basses fréquences est attribuée au phénomène d'adsorption du film inhibiteur sur la surface métallique.

Les données de divers profils d'impédance ont été insérées dans un circuit équivalent (figure.VI.9) pour mesurer et simuler les spectres d'impédance sur l'interface acier au carbone / solution de NaCl à 3% sans et avec inhibiteurs. Dans le circuit équivalent sans inhibiteur (a), les données d'impédance sont la résistance de la solution,  $R_s$ , l'élément de phase constante, CPE, et la résistance de transfert de charge,  $R_{ct}$ . Alors que pour les déférentes synergies le circuit équivalent est caractérisé par  $R_s(R_1)$ , CPE1( $Q_1$ ),  $R_f(R_2)$ , CPE3( $Q_3$ ) et  $R_{ct}(R_3)$  qui la résistance de transfert de charge. Le CPE a modélisé le phénomène de dépression qui était principalement lié à la dispersion de fréquence, à la rugosité de surface, aux dislocations, à la distribution des sites actifs et à la formation de couches poreuses. L'impédance du CPE est donnée dans la relation(IV.1) [52]:



**Figure .IV.9.** Le circuit équivalent simulant les données d'impédance pour l'acier au carbone sans (a) et avec l'inhibiteur (AC + PHA) (b).

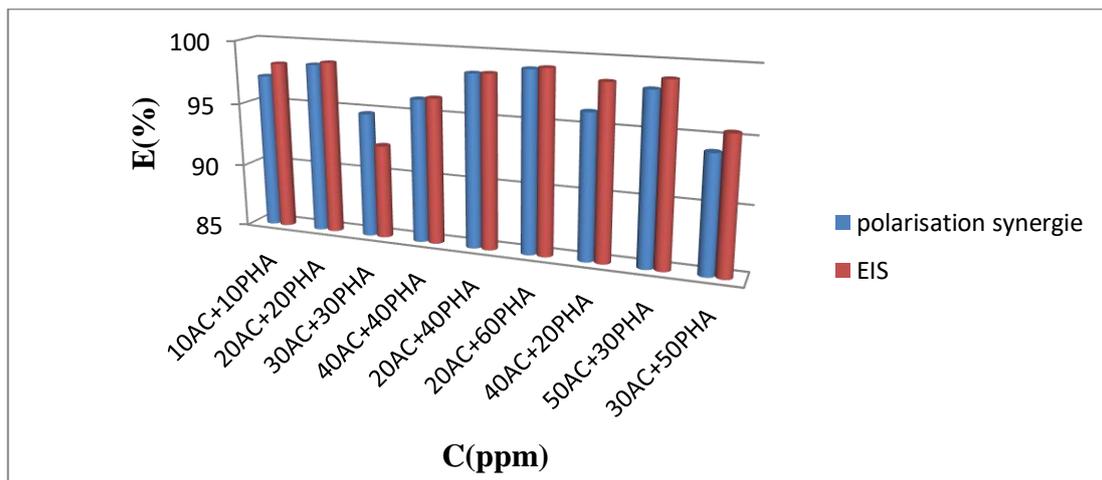
**Table.IV.4.** Les paramètres électrochimiques d'EIS pour l'acier au carbone dans une solution de NaCl 3% sans et avec différentes concentrations de synergies (AC + PHA).

C (ppm)	$R_s$ (ohm.cm <sup>2</sup> )	CPE1 (μF)	$a_1$	$R_f$ (ohm.cm <sup>2</sup> )	CPE2 (μF)	$a_2$	$R_{ct}$ (ohm.cm <sup>2</sup> )	E(%)
0	7.597	/	/	/	$3.577 \cdot 10^3$	0.65	323.7	/
10AC+10PHA	2958	$0.224 \cdot 10^{-3}$	1	26420	89.25	0.63	18108	98.21
20AC+20PHA	3148	$0.255 \cdot 10^{-3}$	1	34720	98.62	0.56	22236	98.54
30AC+30PHA	3026	$0.426 \cdot 10^{-3}$	0.97	7497	$0.354 \cdot 10^3$	0.65	4223	92.33
40AC+40PHA	2128	$0.283 \cdot 10^{-3}$	0.98	14921	$0.152 \cdot 10^3$	0.61	8878	96.36
30AC+50PHA	1776	$0.793 \cdot 10^{-3}$	0.90	7277	$0.203 \cdot 10^3$	0.70	7164	95.48
20AC+40PHA	4425	$0.211 \cdot 10^{-3}$	1	39039	79.73	1	21366	98.48
20AC+60PHA	4761	$0.255 \cdot 10^{-3}$	1	26305	16.53	0.53	38238	99.15
40AC+20PHA	3343	$0.571 \cdot 10^{-3}$	0.95	7611	78.97	0.58	20665	98.43
50AC+30PHA	4742	$0.214 \cdot 10^{-3}$	1	23557	59.99	0.68	28792	98.87

## Chapitre. IV .Effet synergique des inhibiteurs sur la corrosion de zinc allié et de l'acier au carbone dans un milieu de NaCl à 3%

Le tableau.IV.4, montre clairement que les valeurs de  $R_{ct}$  augmentent alors que les valeurs de  $C_{dl}$  diminuent avec l'augmentation de la concentration de différentes synergies. Les valeurs de  $R_{ct}$  augmentent avec une concentration accrue d'inhibiteur par rapport à une solution sans inhibiteur. Ce résultat peut être lié à la formation d'une couche protectrice sur l'interface métal / solution [22-23]. Nous observons que les valeurs de la  $C_{dl}$  et de la  $R_p$  sont maximales pour la synergie 20 ppm AC +60 ppm PHA ( $16.53\mu F /cm^2$  et  $38238\Omega.cm^2$ ).ou' l'efficacité inhibitrice atteint 99.15.

La variation de l'efficacité inhibitrice calculée par les deux méthodes, à savoir les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique, en fonction de la concentration des différents synergies en milieu NaCl à 3% est illustrée sur la figure .IV.10. Nous constatons qu'il y a un bon accord entre les valeurs déterminées par Polarisation et celles issues des impédances électrochimiques.



**Figure. IV.10.** Comparaison entre l'efficacité inhibitrice des différentes synergies en fonction de sa concentration sur l'acier au carbone dans NaCl à 3% obtenue par les deux méthodes d'études.

Les paramètres de synergie  $S_p$  pour différentes concentrations du mélange (AC + PHA) dans une solution de NaCl 3% est déterminé à partir de la relation proposée par Aramaki et Hackerman (relation. IV.1). après calcul, nous remarquons que toutes les valeurs de  $S_p$  sont supérieures à l'unité. Ce résultat montre que l'inhibition élevée de la corrosion de l'acier par le mélange (AC + PHA) est uniquement due à l'effet de synergie. Notons ici que pour calculer  $S_p$ , nous avons utilisé les valeurs d'E% tirées des courbes de polarisation. A titre indicatif, la valeur de  $S_p$  égale à 2 pour une efficacité maximale du mélange (20ppmAC + 60ppmPHA est de l'ordre de 99,1%).

### IV.8. Mécanisme d'inhibition

Pour toutes les synergies étudiées entre AC et PHA dans l'inhibition de la corrosion de zinc allie et de l'acier au carbone dans une solution de NaCl à 3%, nous sommes en présence d'une adsorption coopérative ( $s > 1$ ). C'est l'adsorption coopérative dans laquelle une molécule est chimisorbée en surface et l'autre est physisorbée sur la première molécule. La charge (+) d'azote dans l'acétanilide est plus déstabilisée par effet mésomère que celle dans le para-hydroxyacétanilide. A cet effet, les cations de l'azote parahydroxy acétanilide ont fait une interaction physique avec les sites négatifs de l'acétanilide suivie de ce qui suit (Figure. IV.11). celui-ci a fait une interaction avec les  $\text{Cl}^-$  adsorbés à la surface du métal [37].

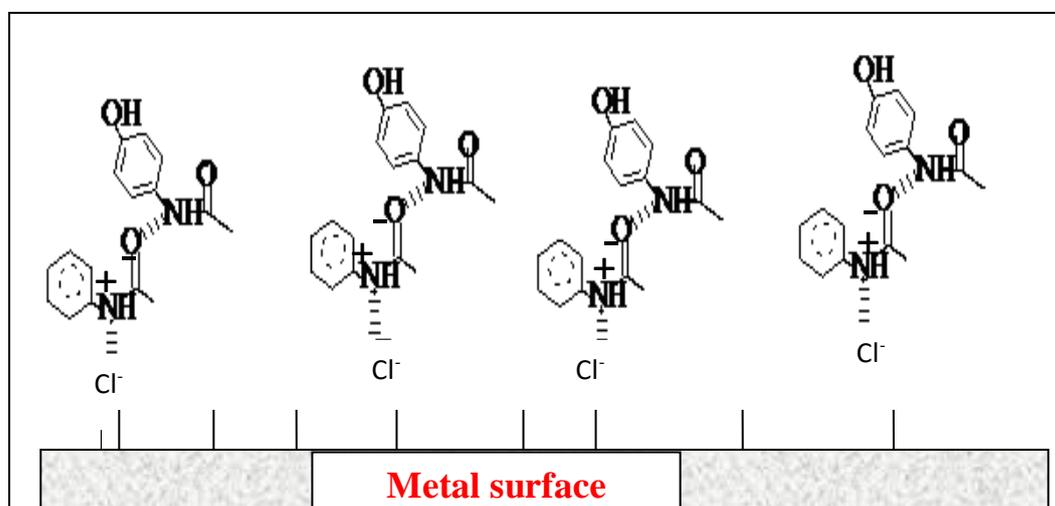


Figure .IV.11.Mécanisme d'adsorption sur la surface de métal dans un milieu de NaCl à 3%.

### IV.9. Conclusion

Les différentes synergies entre AC et PHA donnent d'excellents inhibiteurs de la corrosion de zinc allie et de l'acier au carbone en milieu NaCl à 3%, même à très faibles concentrations. Les courbes de polarisation montrent que les synergies sont des inhibiteurs de type anodique pour les deux métaux acier au carbone et zinc allie dans NaCl à 3%.

Pour l'inhibition de la corrosion de zinc allié, la synergie entre AC et PHA donne des meilleures efficacités qui sont 99.86% pour 40ppm AC + 80ppm PHA. Pour l'inhibition de la corrosion d'acier au carbone, la synergie entre AC et PHA donne des meilleures efficacités qui atteignent jusqu'à 99,15% pour le mélange (20ppm AC + 60ppm PHA). Un bon accord est observé entre la méthode de polarisation et d'impédance électrochimique(EIS) pour les deux métaux. Une adsorption coopérative pour tous les synergies.

### **Références bibliographiques**

- [1] I.N. Putilova, S.A. Balezin, V.P. Barannick, *Mettalic Corrosion Inhibitors*. Pergamon Press, New york (1960).
- [2] N. Hackerman, T.Murakawa. (1964). "The double layer capacity at the interface between iron and acid solutions with and without organic materials. *Corrosion Science*. Vol 4, pp. 387-396.
- [3] N. Hackerman, R.M. Hurd, R.R. Annand. (1965). "Adsorption of monomeric and polymeric amino corrosion inhibitors on steel" . *Journal of Electrochemical Society*. Vol 112, pp. 138-144.
- [4] B.E. Conway, *Transactions of the symposium on Electrode Process*. John Wiley, New York (1961).
- [5] J. M. Kolotyrkin. (1961). "Effects of anions on the dissolution kinetics of metals *Journal of Electrochemical Society*". Vol 108, pp.209-216.
- [6] M. Schmid, N. Hackerman. (1962). *Double Layer Capacities of Single Crystals of Gold in Perchloric Acid Solutions*. *Journal of Electrochemical Society*". Vol 109, pp.243-247.
- [7] S. Rajendran, B.V. Apparao, N. Palaniswamy. (1998). "Synergistic and antagonistic effects existing among polyacrylamide, phenyl phosphonate and  $Zn^{2+}$  on the inhibition of corrosion of mild steel in a neutral aqueous ..." . *Electrochimical Acta*. Vol 44, pp. 533-537.
- [8] S.A. Umoren, Y. Li, F.H. Wang. (2010). "Electrochemical study of corrosion inhibition and adsorption behaviour for pure iron by polyacrylamide in  $H_2SO_4$ : Synergistic effect of iodide ions". *Corrosion Science*. Vol 52, 1777-1786.
- [9] D. Asefi, M. Arami, N. Mahmoodi.(2010). "Electrochemical effect of cationic gemini surfactant and halide salts on corrosion inhibition of low carbon steel in acid medium" . *Corrosion Science*. Vol 52, pp. 794-800.
- [10] X. Li, S. Deng, H. Fu, G. Mu. (2010). "Synergistic inhibition effect of rare earth cerium (IV) ion and sodium oleate on the corrosion of cold rolled steel in phosphoric acid solution". *Corrosion Science*. Vol 52, pp.1167- 1178.
- [11] Z.Zaklina Tasic, Milan M. Antonijevic, Marija B. Petrovic Mihajlovic, Milan B.Radovanovic. (2016). "The influence of synergistic effects of 5-methyl-1H-benzotriazole and potassium sorbate as well as 5-methyl-1H-benzotriazole and gelatin on the copper corrosion in ..." . *Journal of Molecular Liquids*. Vol 219, pp 463-473.

#### **Chapitre. IV .Effet synergique des inhibiteurs sur la corrosion de zinc allie et de l'acier au carbone dans un milieu de NaCl à3%**

---

- [12] I.B. Obot, A. Madhankumar. (2016). “Synergistic effect of iodide ion addition on the inhibition of mild steel corrosion in 1 M HCl by 3-amino-2-methylbenzylalcohol”. *Materials Chemistry and Physics*. Vol 177, pp. 266-275.
- [13] S. Rajendran, B.V. Apparao, N. Palaniswamy, V. Periasamy, G. Karthikeyan. (2001). “Corrosion inhibition by strainless complexes”. *Corrosion Science*. Vol 43, pp.1345-1354.
- [14] Konstantinos. D. Demadis, Stella. D. KatarachiaMarkosKoutmos.(2005) “Crystal growth and characterization of zinc–(amino-*tris*-(methylenephosphonate)) organic–inorganic hybrid networks and their inhibiting effect on metallic ...”.*Inorganic Chemistry Communications*. Volume 8, pp. 254-258.
- [15] B. Zhang, C. He, C. Wang, P. Sun, F. Li, Y. Lin. (2015). “Synergistic corrosion inhibition of environment-friendly inhibitors on the corrosion of carbon steel in soft water” .*Corrosion Science*. Vol 94, pp. 6-20.
- [16] Bingru Zhang, Chengjun He, Xi Chen, Zhipeng Tian, Fengting Li. (2015). “The synergistic effect of polyamidoamine dendrimers and sodium silicate on the corrosion of carbon steel in soft water”.*Corrosion Science*. Vol 90, pp.585–596.
- [17] A. Rochdi, R. Tourir , M. El Bakri , M. Ebn Touhami, S. Bakkali, B. Mernari. (2015). “Protection of low carbon steel by oxadiazole derivatives and biocide against corrosion in simulated cooling water system”. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. Vol 3, pp. 233–242.
- [18] M.A. Azaroual , E.F. ElHarrak , R. Tourir , A. Rochdi , M. Ebn Touhami. Synergistic corrosion protection for galvanized steel in 3.0% NaCl solution by sodium gluconate and cationic surfactant”. *Journal of Molecular Liquids*. Vol 220, pp. 549–557.
- [19] Soheila Javadian, Ali Yousefi, Jaber Neshatiba. “Synergistic effect of mixed cationic and anionic surfactants on the corrosion inhibitor behavior of mild steel in 3.5% NaCl”. *Applied Surface Science*. Volume 285B, pp. 674-68.
- [20] K. Aramaki.( 2002). “Cerium (III) chloride and sodiumoctylthiopropionate as an effective inhibitor mixture for zinc corrosion in 0.5 M NaCl”. *Corrosion Science*. Vol 44, pp.1361–1374.
- [21] K. Aramaki. (2002). “Synergitic inhibition of zinc corrosion in 0,5 M NaCl by combination of cerium (III) chloride and sodium silicate”.*Corrosion Science*. Vol 44, pp. 871–886.

#### **Chapitre. IV .Effet synergique des inhibiteurs sur la corrosion de zinc allie et de l'acier au carbone dans un milieu de NaCl à3%**

---

- [22] E. S. Ferreira, C. Giancomelli, F. C. Giacomelli and A. Spinelli.(2004) "Evaluation of the inhibitor effect of L-ascorbic acid on the corrosion of mild steel". Materials Chemistry and Physics. Volume 83, pp. 129-134.
- [23] W. Li, Q. He, S. Zhang, C. Pei and B. Hou. (2008). "Some new triazole derivatives as inhibitors for mild steel corrosion in acidic medium. Journal of Applied Electrochemistry. Vol 38, pp. 289-295.
- [24] Wieczorek. G, Szklarska-Smialowska. Z. (1972). "Synergistic action of n-dodecylamine withn-capric acid on the corrosion of steel in sulphuric acid solution".Corrosion Science. Vol. 12, pp. 877–889.
- [25] Aramaki. K, Hackerman .N, (1987) "the synergistic effect of anions and the ammonium cation on the inhibition of iron corrosion in acid solution". Corrosion Science.Vol27, pp. 487–497.
- [26] G. Moretti, F. Guidi, G. Grion, (2004). "Tryptamine as a green iron corrosion inhibitor in 0.5 M deaerated sulphuric acid", CorrosionScience. Vol 46, pp. 387–403.
- [27] I. Deng, X. Li, H. Fu, (2010). "Nitrotetrazolium blue chloride as a novel corrosion inhibitor of steel in sulfuric acid solution", Corrosion Science. Vol 52, pp. 3840–3846.
- [28] Z.B. Stoynov, B.M. Grafov, B. Savova-Stoynova, V.V. Elkin, Electrochemical Impedance, Nauka, Moscow, 1991.
- [29] A. Popova, M. Christov, A. Vasilev. (2011) "Mono-and dicationic benzothiazolic quaternary ammonium bromides as mild steel corrosion inhibitors. Part II: electrochemical impedance and polarisation resistance results", Corrosion Science. Vol 53, pp.1770–1777.
- [30] J.J. Fu, S.N. Li, L.H. Cao, Y. Wang, L.H. Yan, L.D. Lu. (2010). "L-Tryptophan as green corrosion inhibitor for low carbon steel in hydrochloric acid solution", J. Mater. Sci. Vol 45, pp. 979–986.
- [31] K.F. Khaled, N. Hackerman. (2003). "Investigation of the inhibitive effect of orthosubstituted anilines on corrosion of iron in 1 M HCl solutions". Electrochimical Acta. Vol. 48, pp. 2715–2723.
- [32] P. Bommersbach, C. Alemany-Dumont, J.P. Millet, B. Normand. (2006). "Hydrodynamic effect on the behaviour of a corrosion inhibitor film: characterization by electrochemical impedance spectroscopy". Electrochimical Acta. Vol 51, pp.4011– 4018.
- [33] C. Cao.(1996). "On electrochemical techniques for interface inhibitor research". Corrosion Science. Vol 38, pp. 2073–2082.

#### **Chapitre. IV .Effet synergique des inhibiteurs sur la corrosion de zinc allie et de l'acier au carbone dans un milieu de NaCl à3%**

---

- [34] Rochdi. A, Kassou. O, Dkhireche. N, Tourir. R, El Bakri. M, Ebn Touhami. M, Sfaira. M, Mernari. B, Hammouti. B. (2014). "Inhibitive properties of 2, 5-bis (n-methylphenyl)-1, 3, 4-oxadiazole and biocide on corrosion, biocorrosion and scaling controls of brass in simulated cooling water". Corrosion Science. Vol.80, pp. 442–452.
- [35] N.O. Eddy, E.E. Ebenso, U.J. Ibok. (2010). "Adsorption, synergistic inhibitive effect and quantum chemical studies of ampicillin (AMP) and halides for the corrosion of mild steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>". Journal of Applied Electrochemistry. Vol 40, pp.445-456.
- [36] Zhanga Chen, Duana Hanbing, Zhao Jingmao. (2016). "Synergistic inhibition effect of imidazoline derivative and l-cysteineon carbon steel corrosion in a CO<sub>2</sub>-saturated brine solution". Corrosion Science. Vol. 112, pp. 160–169.
- [37] Nady. H. (2016)."Tricine [N (Tri(hydroxymethyl)methyl)glycine] – A novel green inhibitor for the corrosion inhibition of zinc in neutral aerated sodium chloride solution". Egyptian Journal of Petroleum. Vol. 26, pp. 905-913.

***CONCLUSION GENERALE ET  
PERSPECTIVES***

## Conclusion générale

Notre travail avait pour but l'étude de la protection contre la corrosion du zinc allié et de l'acier au carbone dans un milieu agressif de NaCl à 3% par des inhibiteurs organiques qui sont l'acétanilide et le parahydroxy acétanilide.

Ces composés organiques présentent des sites réactifs qui peuvent interagir avec la surface des métaux.

Cette étude a été réalisée par la méthode potentiodynamique, l'impédance électrochimique et la microscopie électronique à balayage (MEB).

Les résultats obtenus montrent que :

- ✓ L'AC et le PHA sont des bons inhibiteurs de la corrosion de zinc allié et l'acier au carbone dans une solution de NaCl 3% et leur efficacité dépend de la concentration et de la température.
- ✓ Pour l'étude de l'inhibition contre la corrosion de zinc allié et l'acier au carbone. Les meilleures efficacités d'inhibition sont obtenues à partir des courbes de polarisation sont : 88.0 % à 40ppm AC, 87.0% à 80ppm PHA ; 79,41% à 20 ppm AC et 89,25% à 60ppm PHA pour les deux métaux respectivement.
- ✓ Les résultats obtenus à partir des courbes de polarisation sont en bon accord avec les données obtenues par EIS.
- ✓ Les mesures de polarisation indiquent que AC un inhibiteur de type cathodique et PHA un inhibiteur de type anodique dans la surface de l'acier au carbone, alors que sur la surface de zinc allié les deux inhibiteurs sont de type anodique.
- ✓ Les valeurs de  $\Delta G_{ads}$  ont indiqué que PHA et AC sont physisorbés sur la surface métallique.
- ✓ L'acétanilide (AC), le Para hydroxylacétanilide (PHA) sont d'excellents inhibiteurs de la corrosion de zinc allié et l'acier au carbone en milieu NaCl à 3%, même à très faibles concentrations.
- ✓ L'adsorption d'AC et de PHA sur la surface de zinc allié et l'acier au carbone suit l'isotherme de Langmuir.
- ✓ L'étude de l'influence de la température sur l'efficacité inhibitrice montre que celle-ci diminue avec l'augmentation de la température
- ✓ La synergie entre AC et PHA donne des meilleures efficacités qui atteignent jusqu'à 99.86% pour (40ppm AC+80ppm PHA) sur la surface de zinc allié et 99.15% pour (20ppm AC+60ppm PHA) sur la surface de l'acier au carbone.

- ✓ un paramètre de synergie  $s > 1$  indiquant une adsorption compétitive pour les deux métaux.
- ✓ les observations par MEB ont montré que la rugosité de la surface de zinc allié a considérablement diminué grâce à la formation du film protecteur.

## **Les perspectives**

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

- 1- Etudier les isothermes d'adsorptions pour l'effet de synergie pour les deux métaux.
- 2- Etudier l'effet de température pour le synergie maximal pour les deux métaux.
- 3- Utiliser des inhibiteurs naturels pour la protection de zinc allié et de l'acier au carbone.
- 4- Mettre en valeur les résultats obtenus par application réelle.



## Anti-Corrosion Methods and Materials

The para hydroxy acetanilide and acetanilide mixture for the protection from corrosion of alloyed zinc  
Daoiya Zouied, Emna Zouaoui, Mohamed Salah Medjram, Olfa Chikha, Karima Dob,

### Article information:

To cite this document:

Daoiya Zouied, Emna Zouaoui, Mohamed Salah Medjram, Olfa Chikha, Karima Dob, (2018) "The para hydroxy acetanilide and acetanilide mixture for the protection from corrosion of alloyed zinc", Anti-Corrosion Methods and Materials, Vol. 65 Issue: 1, pp.1-10, <https://doi.org/10.1108/ACMM-02-2017-1754>

Permanent link to this document:

<https://doi.org/10.1108/ACMM-02-2017-1754>

Downloaded on: 21 March 2018, At: 14:49 (PT)

References: this document contains references to 29 other documents.

To copy this document: [permissions@emeraldinsight.com](mailto:permissions@emeraldinsight.com)

The fulltext of this document has been downloaded 93 times since 2018\*

### Users who downloaded this article also downloaded:

(2018), "Experimental and theoretical studies on corrosion inhibition performance of an environmentally friendly drug on the corrosion of copper in acid media", Anti-Corrosion Methods and Materials, Vol. 65 Iss 1 pp. 19-33 <<https://doi.org/10.1108/ACMM-04-2017-1783>><https://doi.org/10.1108/ACMM-04-2017-1783></a>

(2018), "Effect of substituted methyl group by phenyl group in pyridazine ring on the corrosion inhibition of mild steel in 1.0 M HCl", Anti-Corrosion Methods and Materials, Vol. 65 Iss 1 pp. 87-96 <<https://doi.org/10.1108/ACMM-03-2017-1769>><https://doi.org/10.1108/ACMM-03-2017-1769></a>



Access to this document was granted through an Emerald subscription provided by emerald-srm:123756 []

### For Authors

If you would like to write for this, or any other Emerald publication, then please use our Emerald for Authors service information about how to choose which publication to write for and submission guidelines are available for all. Please visit [www.emeraldinsight.com/authors](http://www.emeraldinsight.com/authors) for more information.

### About Emerald [www.emeraldinsight.com](http://www.emeraldinsight.com)

Emerald is a global publisher linking research and practice to the benefit of society. The company manages a portfolio of more than 290 journals and over 2,350 books and book series volumes, as well as providing an extensive range of online products and additional customer resources and services.

Emerald is both COUNTER 4 and TRANSFER compliant. The organization is a partner of the Committee on Publication Ethics (COPE) and also works with Portico and the LOCKSS initiative for digital archive preservation.

\*Related content and download information correct at time of download.

# The para hydroxy acetanilide and acetanilide mixture for the protection from corrosion of alloyed zinc

*Daoiya Zouied*

Department of Petrochemistry and Process Engineering, Université du 20 Aout 1955 de Skikda, Skikda, Algeria

*Emna Zouaoui and Mohamed Salah Medjram*

Research Laboratory in Chemical Engineering and Environment (LGCE), Université du 20 Aout 1955, Skikda, Algeria

*Olfa Chikha*

Faculty of Sciences of Bizerte, University of Carthage, Tunis, Tunisia, and

*Karima Dob*

Faculty of Mechanics, University of 20 Aout 1955 de Skikda, Skikda, Algeria

## Abstract

**Purpose** – Corrosion and corrosion inhibition of alloyed zinc electrode were investigated in neutral chloride solution using electrochemical techniques. The purpose of this study is to study the corrosion inhibition of acetanilide and para hydroxy acetanilide as organics inhibitors for corrosion control of alloyed zinc electrode in NaCl 3 per cent solution.

**Design/methodology/approach** – A volt lab PGZ 301, assembled using alloyed zinc working electrode, a platinum counter electrode and a saturated calomel electrode as the reference electrode, was used in the experiment. This research was conducted using potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy techniques.

**Findings** – Acetanilide, para hydroxy acetanilide and their mixture provided inhibitions efficiencies of 88 per cent at 40 ppm, 87 per cent with 80 ppm and 99.86 per cent with (40 ppm AC + 80 ppm PHA), respectively. The study also discusses the corrosion inhibition mechanism of the protective layers. The adsorption of acetanilide and para hydroxy acetanilide on metal surface obeyed Langmuir's adsorption isotherm. Polarization measurements showed that the acetanilide and the para hydroxy acetanilide, and their mixture acted as cathodic inhibitors in NaCl solution, and the inhibitor molecules followed physical adsorption on the surface of alloyed zinc.

**Originality/value** – The other new inhibitors which are very efficient inhibitors and to be applied in the field of prevention and control against corrosion.

**Keywords** Corrosion, Alloyed zinc, Impedances, NaCl 3% solution, Para hydroxyl acetanilide

**Paper type** Research paper

## Introduction

Zinc is an important structural metal extensively used in many applications. Owing to its good corrosion resistance and relatively low price (Chung *et al.*, 2000), it is generally used as sacrificial anode in cathodic protection of steel against corrosion (de la Fuente *et al.*, 2007). The most important application of zinc is a coating for steel corrosion protection. In addition, zinc is an important component in paints, cosmetics, pharmaceuticals, storage batteries, electrical equipment and an endless list of other capital applications (Nady, 2016). In general, zinc-based coatings corrode in the order of 100 times slower than cold rolled steel because of the inhibiting or barrier effect of zinc-based corrosion products (de la Fuente *et al.*,

2007). The corrosion mechanism of zinc has been studied in field exposures as well as in laboratory under controlled environments (Mouanga *et al.*, 2010). According to the composition of environments, zincite (ZnO) and zinc hydroxide (Zn(OH)<sub>2</sub>) are often the first compounds formed, but they are rapidly transformed in to hydrozincite (Zn<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O), or simonkolleite (Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O), which forms the white rust of zinc (Mouanga *et al.*, 2010; Chen *et al.*, 2008).

Sodium chloride (NaCl), which is mainly from the ocean, is probably one of the most important salt particles for atmospheric corrosion, and it can be used as a corrosion stimulator in accelerated tests of metals exposed to marine environments. Because of its importance, much work has been done in recent decades to explore the effect of NaCl particles on the atmospheric corrosion of metals (Shanhua and Zhuoyuan, 2013). Lindström *et al.* (2002) showed that the corrosion rate of zinc was related to a number of chloride ions as well as a

The current issue and full text archive of this journal is available on Emerald Insight at: [www.emeraldinsight.com/0003-5599.htm](http://www.emeraldinsight.com/0003-5599.htm)



Anti-Corrosion Methods and Materials  
65/1 (2018) 1–10  
© Emerald Publishing Limited [ISSN 0003-5599]  
[DOI 10.1108/ACMM-02-2017-1754]

Received 1 February 2017  
Revised 20 May 2017  
Accepted 27 September 2017

number of sodium ions present on the surface. The corrosion and electrochemical studies of zinc dissolution in sodium chloride solution have been investigated in the literature (Nady, 2016). The deposition of chloride is known to be one of the main factors that influence zinc corrosion in the atmosphere (Falk, 1998). The presence of a surface electrolyte greatly increases the corrosion rate and affects the composition of the corrosion products. However, zinc is a kind of active metal and can be easily corroded in acid medium.

The searching of an effective inhibitor to zinc is significant for the protection during zinc corrosion (Huang and Zhao, 2006). The effect of organic inhibitors (Aramaki, 2001), such as sodium benzoate (NaBz) and sodium N-dodecanoylsarcosinate (NaDS), S-Octyl-3-thiopropionate (NaOTP), 8-quinolinol (8-QOH) and 1,2,3-benzotriazole (BTAH) on corrosion of zinc in aerated 0.5 M NaCl solution was investigated using potentiodynamic polarization measurements. Cerium (III) chloride  $\text{CeCl}_3$  and sodium octylthiopropionate  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{COONa}$  (NaOTP) (Aramaki, 2002) are effective inhibitors for zinc corrosion in 0.5 M NaCl. The inhibition effects of chromate-free (Aramaki, 2001), environmentally acceptable anion inhibitors were examined on the corrosion of zinc in an aerated 0.5 M NaCl solution using polarization measurements; sodium silicate  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  and phosphate  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  were remarkably effective on zinc corrosion. Recently, plant extracts have again become important as an environmentally acceptable (Khamis and Al-Andis, 2002; Rushing et al., 2003), readily available and renewable source for a wide range of needed inhibitors. The aqueous extract of the leaves of henna (lawsonia) (El-Etre et al., 2005) was tested as a corrosion inhibitor of zinc in neutral solutions, using the polarization technique.

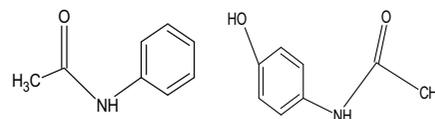
It was found that the extract acted as a good corrosion inhibitor in the tested media.

In this research, we introduce the acetanilide and para hydroxy acetanilide inhibitors to control the corrosion of zinc in a stagnant, naturally aerated, neutral NaCl solution. The corrosion rate and corrosion inhibition efficiency were calculated using different concentrations of the inhibitor. In this respect, conventional electrochemical techniques such as potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were used. The experimental impedance data were fitted to theoretical values according to equivalent circuit models enables understanding the corrosion inhibition mechanism and the suggestion of the suitable model that explains the electrochemical behavior of the metal/solution interface under different conditions.

## Experimental

The inhibitors molecules used in this research were synthesized from laboratory, and the scheme of the structures of AC and PHA compounds is shown in Scheme 1 and Figure 1. As can be seen, they have different active groups, which can act as adsorption centers. The chemical composition of alloyed zinc electrodes used in this study is as follows: Fe, 0.038 per cent; Cr, 0.002 per cent; Mn, 0.029 per cent; Pb, traces; and Al, 2 per cent.

### Scheme 1 Chemical structure of the inhibitors



**Notes:** (a) Acetanilide (AC); (b) para hydroxy acetanilide (PHA)

The electrode was mounted into glass tubes by two-component epoxy resin, leaving a surface area of  $0.196 \text{ cm}^2$  to interact the corrosive medium. The electrochemical cell was a three-electrode all-glass cell, with a platinum counter electrode and saturated calomel reference electrode. Before each experiment, the working electrode was mechanically polished using successive grades of emery papers down to 1200 grit, and then washed thoroughly with triple distilled water. The corrosion-inhibition by acetanilide and para hydroxy acetanilide was carried out in solutions containing NaCl 3 per cent. The NaCl 3 per cent was prepared by dissolving analytical grade 30 g NaCl in 1,000 ml deionized water. The concentration range of inhibitors used was 20, 40 and 60 ppm (AC) and 20, 40, 60, 80 and 100 ppm (PHA).

The polarization experiments and EIS investigations were performed using a Voltalab PGZ 301 “All-in-one” potentiostat/Galvanostat system.

The potentials were measured against and referred to the saturated calomel electrode. To achieve quasi-stationary condition, the polarization experiments were carried out using a scan rate of  $10 \text{ mV/s}$ .

Actually, the potential of measure was between  $-1,200$  and  $-200 \text{ mv}$ . Impedance  $Z$  and phase shift  $\Theta$  was recorded in the frequency domain of  $100 \text{ KHZ}$  at  $100 \text{ mHZ}$ . The superimposed ac-signal was at  $10 \text{ mV}$  peak-to-peak amplitude.

## Results and discussion

### Polarization measurements

Figure 1(a) and (b) presents potentiodynamic polarization plots for alloyed zinc in NaCl 3 per cent solution in the absence and presence of AC and PHA, at  $298^\circ\text{C}$ .

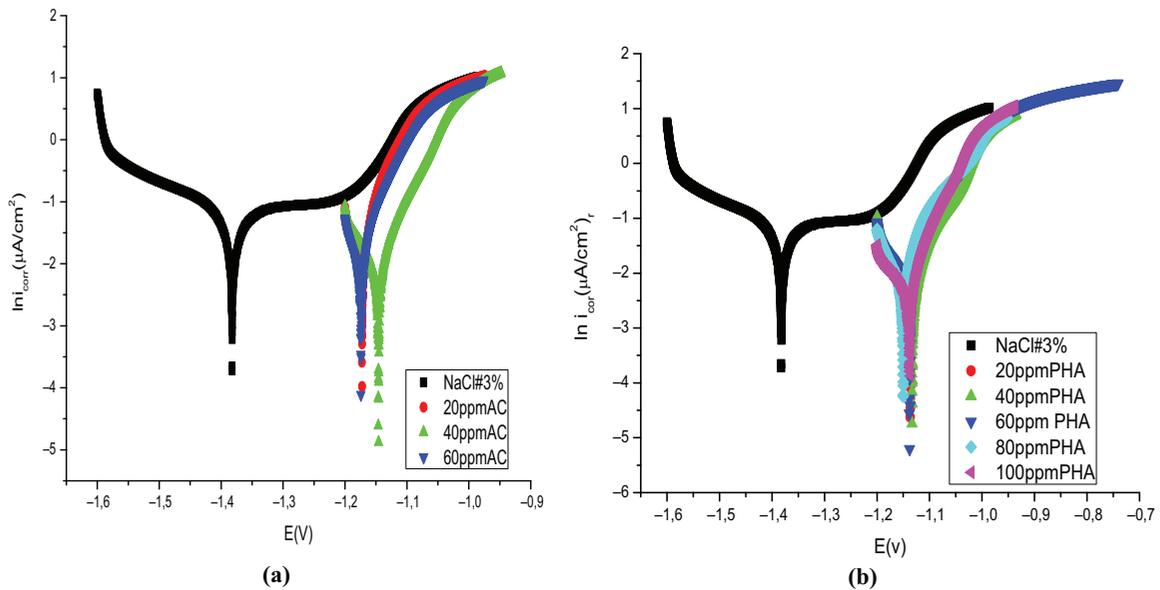
From the curves obtained in Figures 1(a) and 1(b), we observe that the addition of AC and PHA causes a decrease in speed of zinc corrosion alloy in the solution of NaCl 3 per cent. Table I gives the electrochemical parameters of curves of polarization (current density of corrosion ( $i_{\text{corr}}$ ), the potential of corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ), anodic slope (ba) and cathodic slope (bc).

The inhibitive efficiency of AC and PHA is calculated by the following relation:

$$\eta_{PP} = \frac{i_{\text{corr}}^0 - i_{\text{corr}}}{i_{\text{corr}}^0} \times 100 \quad (1)$$

where  $i_{\text{corr}}^0$  and  $i_{\text{inh}}$  are the current densities of the solution without inhibitor and with different concentrations of AC and PHA, respectively.

**Figure 1** Potentiodynamic polarization curves for the alloyed zinc in NaCl 3 per cent in the absence and presence of different concentrations of inhibitors (a) AC and (b) PHA at 25°C



**Table I** Electrochemical parameters and inhibitor efficiencies derived from the polarization curves for the alloyed zinc in NaCl 3 per cent as a function of inhibitor concentration of AC and PHA at 25°C

	C(ppm)	-E(i = 0)(mv)	I <sub>corr</sub> (A/cm <sup>2</sup> )	B <sub>a</sub> (V)	-B <sub>c</sub> (v)	Θ	E (%)
Without inhibitor	0	1382.3	25.4	138.6	144.4		
AC	20	1172.0	7.2	14.6	29.4	0.716	71.6
	40	1146.0	3.1	37.3	40.5	0.88	88.0
	60	1174.1	5.7	61.2	29.7	0.7756	77.56
	60	1135	6.2	49.5	70.9	0.7559	75.59
PHA	40	1133	6.1	50.6	70.7	0.7598	75.98
	60	1137.9	5.6	30.7	64.9	0.779	77.9
	80	1150.3	3.3	52.6	39.8	0.870	87.0
	100	1336.6	6.1	36.6	121.7	0.7598	75.98

**Table II** Impedance electrochemical parameters derived from the Nyquist plots in NaCl 3 per cent solution in the absence and presence of the inhibitors AC and PHA at 25°C

	C(ppm)	R <sub>1</sub> (ohm)	Q <sub>1</sub>	a <sub>1</sub>	R <sub>ct</sub>	Q <sub>3</sub>	a <sub>3</sub>	R <sub>p</sub>	L	Θ	E (%)
0	0	27.21	61.31e <sup>-6</sup>	0.7262	110.7	/	/	245.7	138		
AC	20	13.7	0.3454e <sup>-3</sup>	0.6068	384.6	0.4015e <sup>-3</sup>	0.6478	331.7	/	0.7121	71.21
	40	30.43	21.11e <sup>-6</sup>	0.783	998.4	0.7559e <sup>-3</sup>	1	495	/	0.8891	88.91
	60	24.22	0.3987e <sup>-3</sup>	0.588	452.4	3.941e <sup>-3</sup>	0.7962	425.3	77.66	0.7553	75.53
PHA	20	15.37	61.31e <sup>-6</sup>	0.8118	445.8	8.394e <sup>-3</sup>	0.8825	411	/	0.7516	75.16
	40	16.37	16.34e <sup>-6</sup>	0.8527	446.8	3.688e <sup>-3</sup>	0.9999	750.4	/	0.7522	75.22
	60	11.37	31.88e <sup>-6</sup>	0.7523	526.4	/	/	165.2	/	0.7897	78.97
	80	17.68	17.91e <sup>-6</sup>	0.8494	971.3	/	/	381.5	3.419	0.8860	88.6
	100	12.55	18.7e <sup>-6</sup>	0.8354	500.4			1823	99.34	0.7787	77.87

According to the Table I, we observe that the  $i_{corr}$  in the solution NaCl 3 per cent decreases considerably with the increase in concentration, with a maximal efficiency of 88 per cent for 40 ppm AC and 87 per cent for 80 ppm PHA.

For all the concentrations of AC and PHA, the general shift of the corrosion potential in the positive direction because  $\Delta E$  is super de 85 mV, which indicates that AC and PHA act as anodic-type inhibitors (Li et al., 2008; Abd El-Maksoud, 2004).

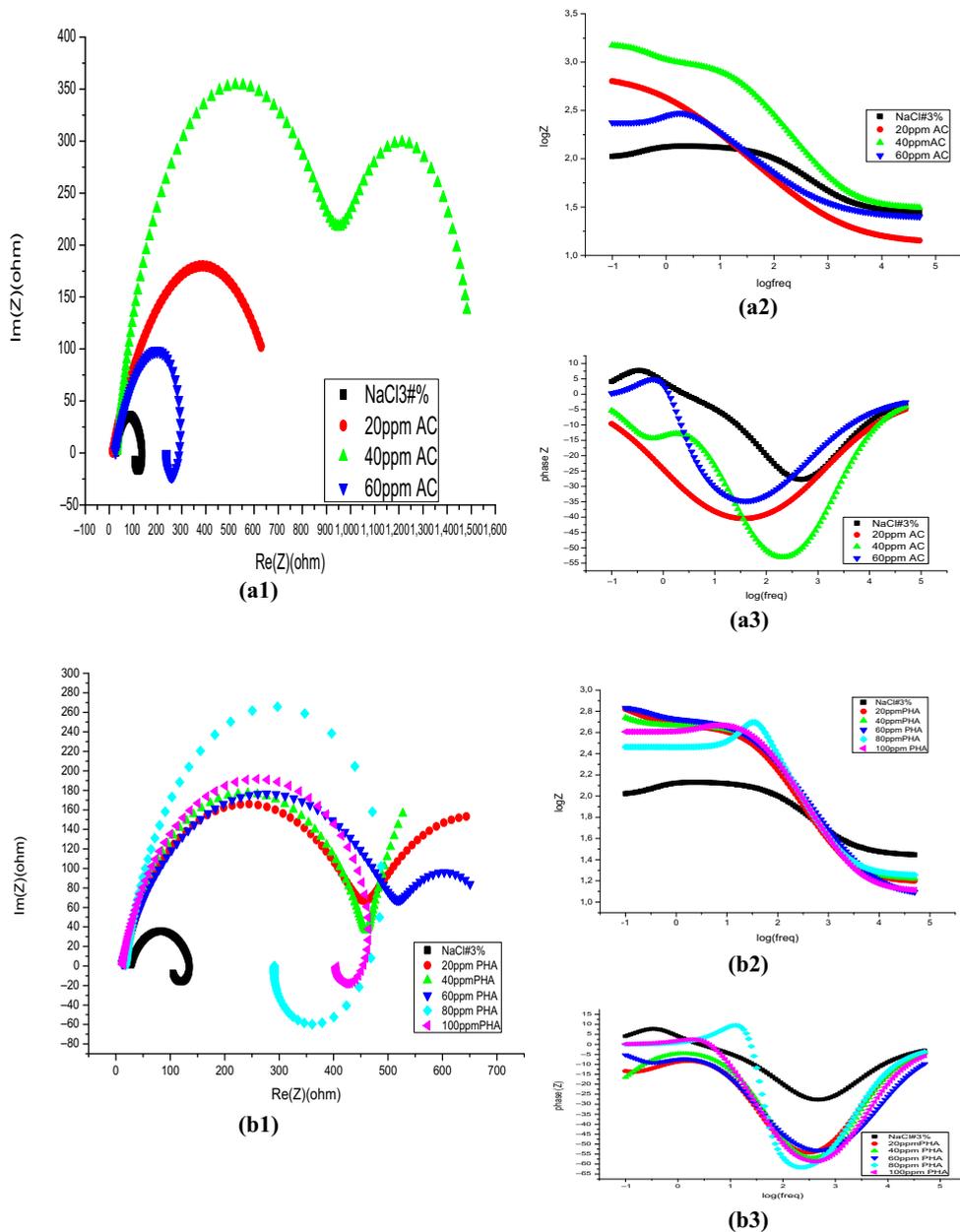
**Electrochemical impedance measurements**

The parameters deduced from the impedance diagrams are shown in the Table II.

The corrosion inhibitory efficiency of zinc alloy is calculated from the values of the charge transfer resistance  $R_{ct}$  according to the following relationship:

$$E\% = \frac{R_{ct} - R_{ct}^0}{R_{ct}} \times 100 \tag{2}$$

**Figure 2** EIS plots for alloyed zinc in 3.5 per cent NaCl in the absence and presence of different concentrations of AC and PHA



**Notes:** (a.1), (a.2) and (a.3) Nyquist, Bode modulus and Bode phase angle plots of AC;# (b.1), (b.2) and (b.3) Nyquist, Bode modulus and Bode phase angle plots of PHA

where  $R_{ct}$  is the charge transfer resistance in the absence and in the presence of the inhibitor.

From Table II, we note that as the inhibitor concentration increases,  $R_{ct}$  increases with decreasing CPE.

Electrochemical impedance is a powerful tool in the investigation of the corrosion and adsorption phenomena (MacDonald, 1987; Ait Aghzzaf et al., 2013).

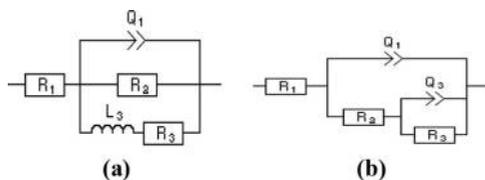
Figure 2 represents diagrams of impedance for the alloyed zinc in a solution of NaCl 3 per cent in the absence and presence of the various concentrations of AC and PHA to 298 K. The Nyquist plots show a depressed semicircular shape with their centers below the real axis.

According to the Curve (a[0].1), we notice that every curve possesses one only one capacitive layer. This layer increases according to the concentration until a maximal concentration of 40 ppm, or we observe two capacitive layers.

### Adsorption isotherm

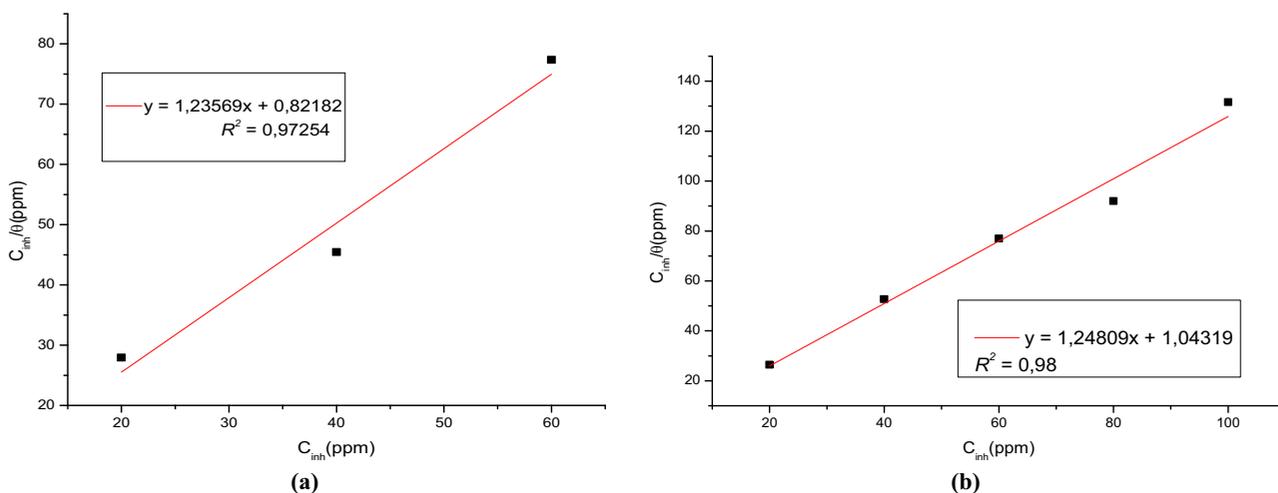
The isotherms of adsorption give the relation of interaction between the adsorbed molecules as well as the interaction of these molecules with the surface.

**Figure 3** Equivalent circuit proposed for fitting the impedance spectra obtained on alloyed zinc surface of blank solution and in the presence of AC and PHA



**Notes:** (a) From: NaCl 3 per cent, 60 ppm AC, 80 ppm PHA and 100 ppm; (b) from: 20 ppm AC, 40 ppm AC, 20 ppm PHA, 40 ppm PHA, 60 ppm PHA and different concentrations of mixture (AC + PHA)

**Figure 4** Langmuir adsorption isotherm of AC (a) and PHA (b) on the surface of alloyed zinc in NaCl 3 per cent solution at 298 K



For the studied inhibitors, we notice that the isotherm of Langmuir is the only one that verifies. Their relation is as follows:

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K} + C_{inh} \quad (3)$$

where  $C_{inh}$  is the inhibitor concentration,  $K_{ads}$  is the adsorption equilibrium constant and  $\theta$  is the surface coverage. The relation enters  $C_{inh}/\theta$  and  $C_{inh}$  is linear (Figure 4), and the coefficient of correlation is 0.97 for the AC inhibitor and 0.98 for the PHA inhibitor. The slope of the curve is different in the unity. We can explain this gap on the basis of the interaction between the species adsorbed on the metallic surface by attraction or repulsion forces (Al-Sabagh et al., 2006).

After calculating, we obtain a value of  $\Delta G$  that is equal to  $-10.44$  KJ/mol for the AC inhibitor and  $-9.85$  KJ/mol for the PHA inhibitor.

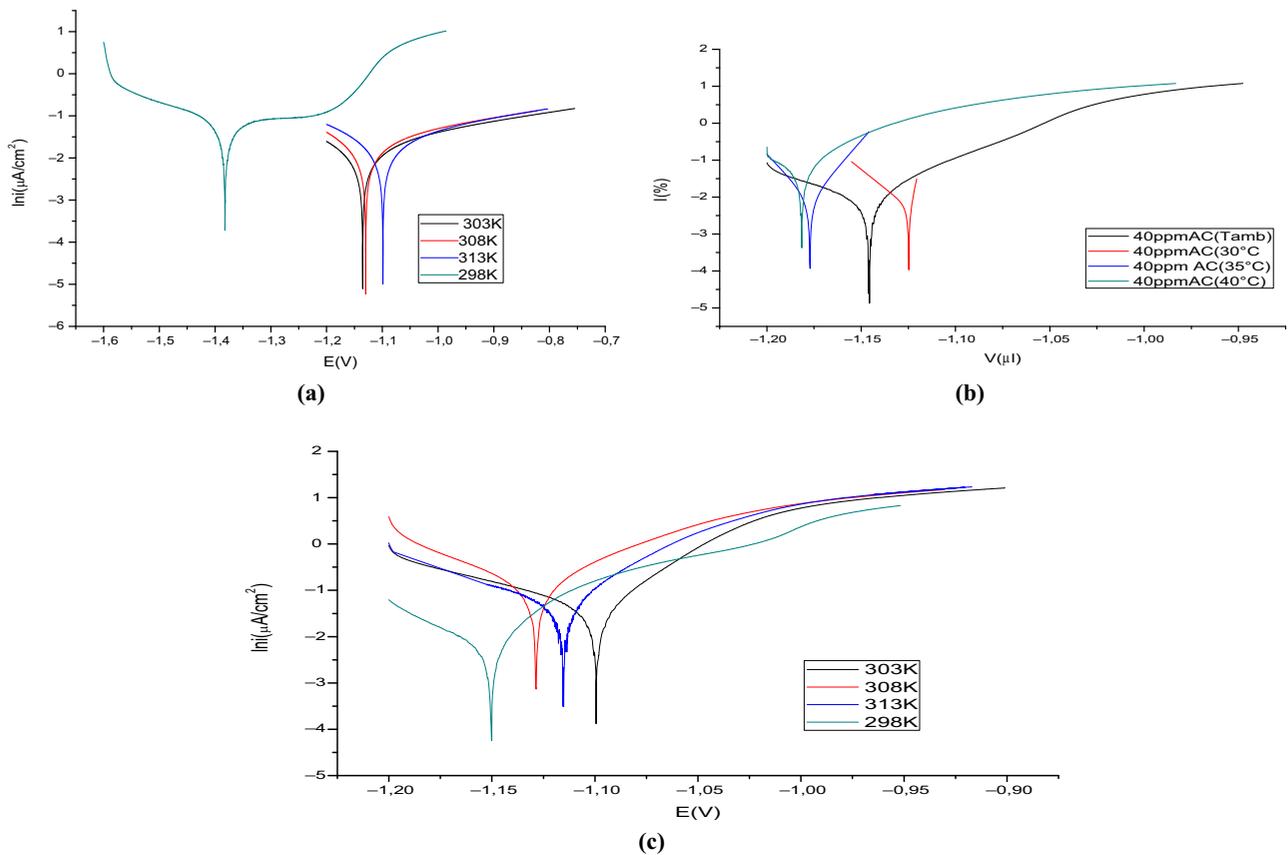
Negative values of  $\Delta G$  indicate that the adsorption of the molecules of inhibitor on the metallic surface is a spontaneous process.

Generally, values of  $\Delta G_{ads}$  are around  $-20$  KJ mol<sup>-1</sup> or lower are consistent with the electrostatic interaction between charged molecules and the charged metal surface (physisorption); those around  $-40$  KJ mol<sup>-1</sup> or higher involve charge sharing or transfer from organic molecules to the metal surface to form a coordinate type of metal bond (chemisorption; Bentiss et al., 2005). In the present work, the calculated  $\Delta G_{ads}$  values are almost slightly less negative than  $-20$  KJ mol<sup>-1</sup>, indicating that the adsorption of inhibitor molecules is physisorption.

### Effect of temperature

Temperature effect was studied at 298 to 313 K, without and with the presence of 40 ppm of AC and 80 ppm of PHA presence (Figure 5). Increase in the temperature leads to an increase in the corrosion rate in the absence and presence of

**Figure 5** Potentiodynamic polarization curves of alloyed zinc exposed in NaCl 3 per cent solution (a), NaCl 3 per cent solution containing AC inhibitor (b) and NaCl 3 per cent solution containing PHA inhibitor (c) at different temperatures



these inhibitors (Table III). The effect of temperature on the corrosion parameter can be deduced by comparing the activation energy in the presence and absence of the inhibitor. The Arrhenius and transition state plot were used to determine the activation energy ( $E_a$ ), activation enthalpy ( $\Delta H$ ) and activation entropy ( $\Delta S$ ) for the corrosion of alloyed zinc in NaCl 3 per cent solution. The activation energy can be

obtained by the Arrhenius equation and Arrhenius plot (Musa et al., 2011):

$$i_{\text{corr}} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4)$$

where  $i_{\text{corr}}$  is corrosion current,  $A$  is the constant,  $E_a$  is the activation energy of the metal dissolution reaction,  $R$  is the gas constant and  $T$  is the temperature. The  $E_a$  value can be determined from the slopes of the plot of  $\ln(i_{\text{corr}})$  against  $10^3/T$  (Figure 6). Moreover, the Arrhenius equation can be converted an alternative equation as follow (Musa et al., 2011):

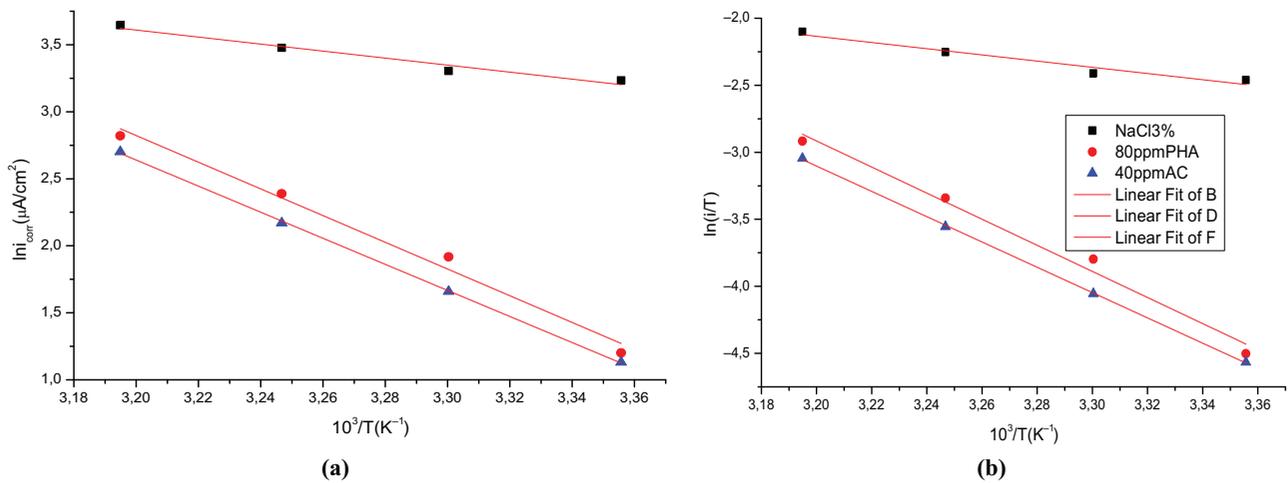
$$i_{\text{corr}} = \frac{RT}{hN} \exp\left(\frac{\delta S_a}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H_a}{RT}\right) \quad (5)$$

where  $N$  is Avogadro's constant,  $h$  is Plank's constant,  $\Delta S$  is the entropy of activation and  $\Delta H$  is the enthalpy of activation. A plot of  $\ln(i_{\text{corr}}/T)$  against  $10^3/T$  should give a straight line with a slope of  $(-\Delta H/R)$  and intercept of  $[\ln(R/Nh) + (\Delta S_a/R)]$ .  $E_a$ ,  $\Delta H_a$  and  $\Delta S_a$  were calculated and tabulated in Table IV. The inhibition efficiency in NaCl 3 per cent increased with an increase in temperature, and the obtained  $E_a$  in the presence of AC and PHA were higher than that in uninhibited steel. A

**Table III** Corrosion rate and inhibition efficiency values for the corrosion of alloyed zinc in the absence (blank) and in the presence of 40 ppm of AC and 80 ppm of PHA, at different temperatures

T	C(ppm)	$-E(i=0)(v)$	$i_{\text{corr}}(\mu A/cm^2)$	$B_a$	$-B_c$	$\Theta$	E(%)
25	0	1382.3	25.4	138.6	144.4	0.88	88
	40 AC	1146.0	3.1	37.3	40.5	0.87	87
	80 PHA	1150.3	3.3	52.6	39.8		
30	0	1135.226	27.202	511.3	296	0.807	80.7
	40 AC	1124.79	5.25	5.2	24.5	0.75	75
	80 PHA	1099.3	6.8	58.2	50.4		
35	0	1129.76	32.35	499.8	235.9	0.728	72.8
	40 AC	1177.17	8.8	17.2	18.8	0.663	66.3
	80 PHA	1128.6	10.9	62.6	30.0		
40	0	1098.89	38.3	498.2	284.2	0.61	61
	40 AC	1181.5	14.9	10.2	19.0	0.558	55.8
	80 PHA	1178.58	16.92	74.6	12.1		

**Figure 6** (a) Arrhenius and (b) transition state plots for alloyed zinc corrosion in NaCl 3 per cent containing 40 ppm AC inhibitor and 80 ppm PHA inhibitor, at different temperatures



**Table IV** Corrosion kinetic parameters in NaCl 3 per cent in the presence and absence of 40 ppm of AC and 80 ppm of PHA

C(ppm)	$E_a$ (KJ/mol)	$\Delta H^{\circ}_a$ (KJ/mol)	$\Delta S$ (J/mol.K)
0	21.74	19.20	-153.83
80PHA	82.82	80.96	37.32
40AC	80.94	78.51	27.89

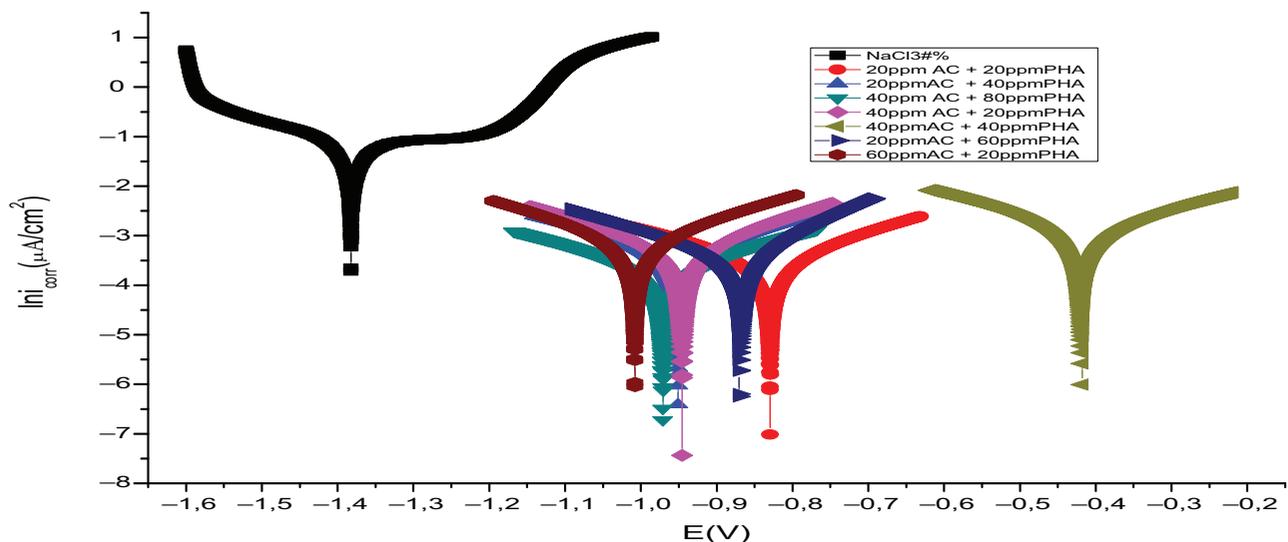
decrease in the inhibition efficiency with an increase in the temperature implies that the surface active constituents are physically adsorbed on the alloyed zinc surface and function via a geometric blocking effect (Oguzie *et al.*, 2012).

The values of  $\Delta H_a$  and  $E_a$  are nearly the same, and are higher in the presence of the inhibitor. This indicates that the energy barrier of the corrosion reaction increased in the presence of the

inhibitor without changing the mechanism of dissolution. The positive values of  $\Delta H_a$  for both corrosion processes with and without the inhibitor reveal the endothermic nature of the alloyed zinc dissolution process, and indicate that the dissolution of alloyed zinc is difficult (Behpour *et al.*, 2008; El-Ouali *et al.*, 2010).

The large negative value of  $\Delta S_a$  alloyed zinc in NaCl 3 per cent implies that the activated complex is the rate-determining rather than the dissociation step. In the presence of the inhibitor AC and PHA, the value of  $\Delta S_a$  increases and is generally interpreted as an increase in disorder as the reactants are converted to the activated complexes (Musa *et al.*, 2011). The positive values of  $\Delta S_a$  reflect the fact that the adsorption process is accompanied by an increase in entropy, which is the driving force for the adsorption of the inhibitor onto the alloyed zinc surface.

**Figure 7** Polarization curves for alloyed zinc measured with different concentrations of the mixture of (AC + PHA) in NaCl 3 per cent solution, at 25°C

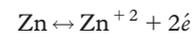


### Synergistic effect

#### Potentiodynamic polarization curves

Figure 7 shows the potentiodynamic polarization curves for alloyed zinc in NaCl 3 per cent solution in the absence and presence of different concentrations of the mixture (AC +

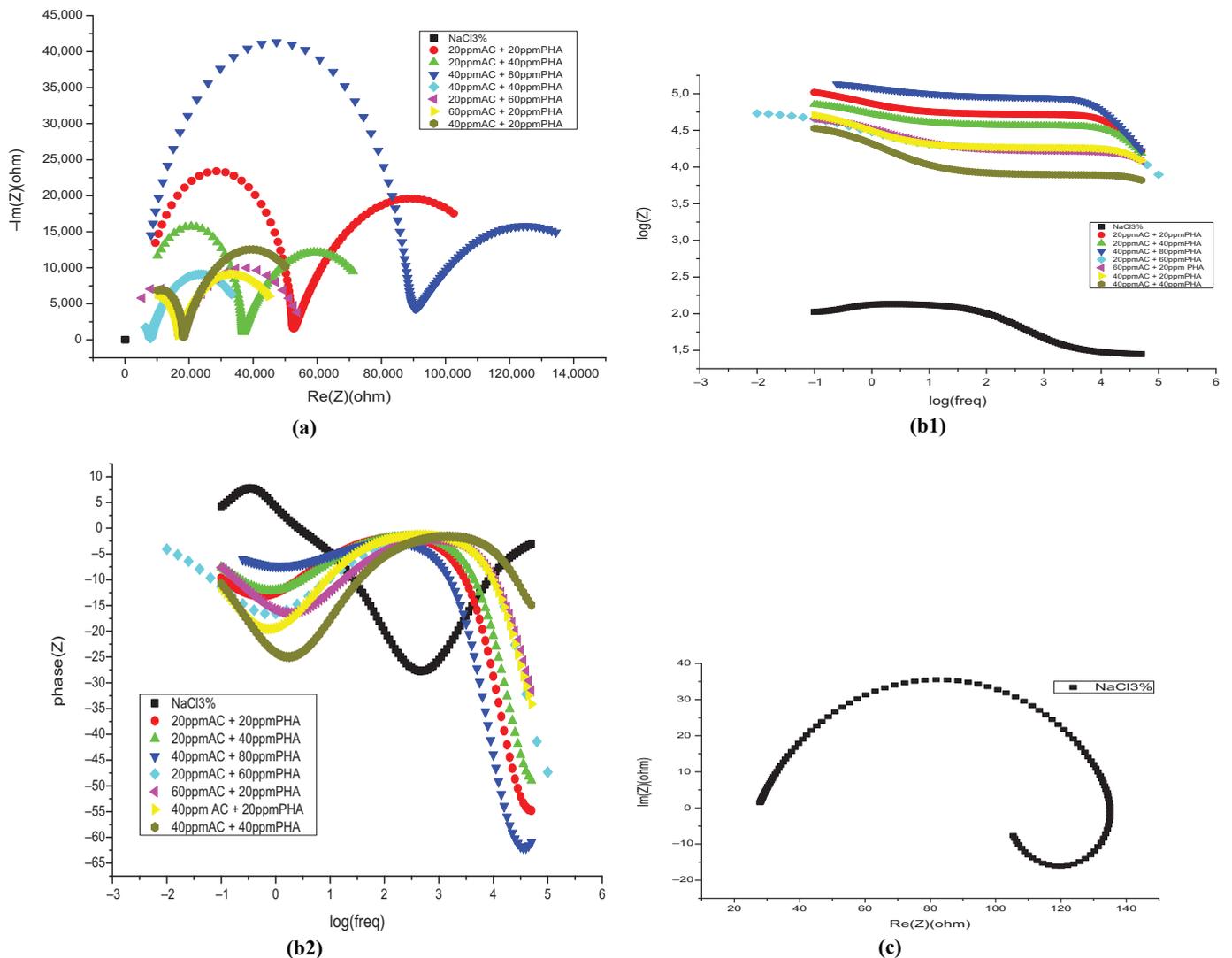
PHA). In the absence of inhibitors, it is the anodic dissolution reaction of zinc and cathodic reactions related to the oxygen and proton reduction:



**Table V** Electrochemical parameters and inhibitor efficiencies derived from the polarization curves for the alloyed zinc in NaCl 3% as function of inhibitor concentration of mixture (AC + PHA) at 25°C

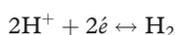
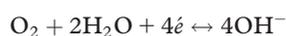
$C_{inh}(\text{ppm})$	$-E(i=0)$	$I_{corr}(\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	$B_a(\text{mV})$	$-B_c(\text{mV})$	$\Theta$	$E(\%)$
20AC + 20PHA	829.486	0.392	244.2	302.4	0.9845	98.45
20AC + 40PHA	951.158	0.614	265	293.7	0.9758	97.58
40AC + 80PHA	970.794	0.268	284	288.9	0.9894	98.94
40AC + 40PHA	417.715	1.832	312.3	297.8	0.928	92.8
20AC + 60PHA	870.557	0.407	155.6	236.9	0.984	98.4
40AC + 20PHA	945.61	0.58	222.1	242.9	0.9665	96.65
60AC + 20PHA	1007.8	0.85	236.2	238	0.9771	97.71

**Figure 8** Nyquist (a) and bode (b.1 and 2) plots for alloy zinc in NaCl 3 per cent solution without (c) and with different concentrations of the inhibitor (AC + PHA)

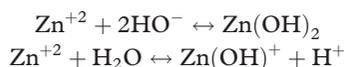


**Table VI** the electrochemical parameters from EIS for alloyed zinc in NaCl 3 per cent solution with different concentrations of the mixture (AC + PHA)

$C_{inh}$ (ppm)	$R_s$ (ohm)	CPE1	$a_1$	$R_{ct}$	CPE3	$a_3$	L	$R_p$ (ohm)	$\Theta$	E(%)
0	27.21	$61.31e^{-6}$	0.7262	110.7	/	/	138	245.7	/	/
20AC + 20PHA	5244	$0.2153e^{-9}$	1	46747	$9.871e^{-6}$	0.617		74344	0.9976	99.76
20AC + 40PHA	5003	$0.2279e^{-9}$	1	31478	$11.81e^{-6}$	0.622		45741	0.9964	99.64
40AC + 80PHA	5466	$0.212e^{-9}$	1	82258	$6.832e^{-6}$	0.511		74299	0.9986	99.86
20AC + 60PHA	2449	$0.2201e^{-9}$	1	14484	$17.73e^{-6}$	0.584		40442	0.9903	99.03
60AC + 20PHA	2724	$0.4229e^{-9}$	0.944	13732	$11.54e^{-6}$	0.613		34789	0.9919	99.19
40AC + 20PHA	4231	$0.265e^{-9}$	1	13905	$14.21e^{-6}$	0.676		42713	0.992	99.2
40AC + 40PHA	4385	$0.7788e^{-9}$	1	3434	$14.51e^{-6}$	0.668		31426	0.9677	96.77



These reactions were accompanied by hydrolysis and the hydroxide precipitation of zinc reactions:



In the presence of inhibitors, an evident effect was observed on the anodic parts of the polarization curves, with a shift in the corrosion potential  $E_{corr}$ . These findings indicate that the use of inhibitors can be classified as anodic-type. The associated electrochemical parameters and the inhibition efficiency values are listed in Table V. Maximal efficiency is obtained for the mixture (40 AC + 80 PHA) from 98.94 per cent.

### Impédance électrochimiques

The curves of impedance (Figure 8) obtained for the alloyed zinc in a solution of NaCl 3 per cent with and without the addition of different concentration of mixture (AC + PHA) were made in a potential of circuit opened after 1 h of emersion. Their experimental data were extracted using the same electrical equivalent circuit, as presented in Figure 3(b). According to Table VI, the mixture (AC + PHA) increases the charge transfer resistance  $R_{ct}$  and decreases the double layer capacitance  $Q_{dl}$ . These evolutions can be because of the increase in the quantities of inhibitors molecules adsorbed on the metallic surface (Wieczorek and Szklarska-Smialowska, 1972; Aramaki and Hackerman, 1987).

It is important to underline that Aramaki and Nishihara (1987) explained the effect of synergy using a competitive adsorption by a cooperative adsorption between both compounds. In the first case, both compounds are adsorbed on different sites on the surface of the electrode, while in the second case, one is chemisorbed on the surface of the metal and the other one comes to be physisorbed on this one. Then, the synergism parameter  $S$  was calculated from the impedance data according to the equations described in literature (Rochdi et al., 2014). If  $S < 1$ , it is a competitive adsorption, and if  $s > 1$ , it is a cooperative adsorption. According to the obtained results, the value of  $S$  is greater

than to the unity which indicates a cooperative adsorption between AC and PHA (Azaroual et al., 2016).

### Conclusion

The acetanilide, para hydroxyl acetanilide PHA and their mixture were investigated as corrosion inhibitors for alloyed zinc in 3.0 per cent NaCl solution using electrochemical techniques.

Potentiodynamic polarization curves showed that the AC, PHA and their mixture (AC + PHA) reduced anodic reactions and, thus, act as anodic-type inhibitors. A corrosion inhibition efficiency of about 88.91 per cent in the presence of 40 ppm AC, 88.6 per cent of 80 ppm PHA and 99.86 per cent of this mixture was obtained.

### References

- Abd El-Maksoud, S.A. (2004), "The effect of hexadecyl pyridinium bromide and hexadecyl trimethyl ammonium bromide on the behavior of iron and copper in acidic solutions", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 565 No. 2, pp. 321-328.
- Aït Aghzzaf, A., Rhouta, B., Rocca, E., Khalil, A. and Steinmetz, J. (2013), "Corrosion inhibition of zinc by calcium exchanged beidellite clay mineral: a new smart corrosion inhibitor", *Corrosion Science*, Vol. 80, pp. 10-37.
- Al-Sabagh, A.M., Migahed, M.A. and Awad, H.S. (2006), "Reactivity of polyester aliphatic amine surfactants as corrosion inhibitors for carbon steel in formation water (deep well water)", *Corrosion Science*, Vol. 48 No. 4, p. 813.
- Aramaki, K. (2001), "Effects of organic inhibitors on corrosion of zinc in an aerated 0.5 M NaCl solution", *Corrosion Science*, Vol. 43, pp. 1985-2000.
- Aramaki, K. (2002), "Preparation of chromate-free, self-healing polymer films containing sodium silicate on zinc pretreated in a cerium(III) nitrate solution for preventing zinc corrosion at scratches in 0.5 M NaCl", *Corrosion Science*, Vol. 44 No. 6, pp. 1361-1374.
- Aramaki, K. and Hackerman, N. (1987), "The synergistic effect of anions and the ammonium cation on the inhibition of iron corrosion in acid solution", *Corrosion Science*, Vol. 27 No. 5, pp. 487-497.
- Aramaki, K. and Nishihara, H. (1987), "AC impedance studies on relationship between adsorption behavior of polar organic

- compounds on anodically polarized nickel and the HSAB principle”, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 134 No. 5, pp. 1059-1064.
- Azaroual, M.A., ElHarrak, E.F., Touir, R., Rochdi, A. and EbnTouhami, M. (2016), “Synergistic corrosion protection for galvanized steel in 3.0% NaCl solution by sodium gluconate and cationic surfactant”, *Molecular Liquids*, Vol. 220, pp. 549-557.
- Behpour, M., Ghoreishi, S.M., Soltani, N., Salavati-Niasari, M., Hamadani, M. and Gandomi, A. (2008), “Electrochemical and theoretical investigation on the corrosion inhibition of mild steel by thiosalicylaldehyde derivatives in hydrochloric acid solution”, *Corrosion Science*, Vol. 50 No. 8, pp. 2172-2181.
- Bentiss, F., Lebrini, M. and Lagrenee, M. (2005), “Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in mild steel/2,5-bis(n-thienyl)-1,3,4-thiadiazoles/hydrochloric acid system”, *Corrosion Science*, Vol. 47 No. 12, p. 2915.
- Chung, S.C., Lin, A.S., Chang, J.R. and Shih, H.C. (2000), “EXAFS study of atmospheric corrosion products on zinc at the initial stage”, *Corrosion Science*, Vol. 42 No. 9, pp. 1599-1610.
- Chen, Z.Y., Persson, D. and Leygraf, C. (2008), “Initial NaCl-particle induced atmospheric corrosion of zinc-effect of CO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub>”, *Corrosion Science*, Vol. 50 No. 1, pp. 111-123.
- de la Fuente, D., Castañó, J.G. and Morcillo, M. (2007), “Long-term atmospheric corrosion of zinc”, *Corrosion Science*, Vol. 49 No. 3, pp. 1420-1436.
- El-Etre, A.Y., Abdallah, M. and El-Tantawy, Z.E. (2005), “Corrosion inhibition of some metals using lawsonia extract”, *Corrosion Science*, Vol. 47 No. 2, pp. 385-395.
- El-Ouali, I., Hammouti, B., Aouniti, A., Ramli, Y., Azougagh, M., Essassi, E.M. and Bouachrine, M. (2010), “Thermodynamic characterisation of steel corrosion in HCl in the presence of 2-phenylthieno (3, 2-b) quinoxaline”, *Journal of Materials and Environmental Science*, Vol. 1, pp. 1-8.
- Falk, T. (1998), “The influence of CO<sub>2</sub> and NaCl on the atmospheric corrosion of zinc: a laboratory study”, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 145 No. 9, pp. 2993-2999.
- Huang, W. and Zhao, J. (2006), “Adsorption of quaternary ammonium gemini surfactants on zinc and the inhibitive effect on zinc corrosion in vitriolic solution”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 278 Nos 1/3, pp. 246-251.
- Khamis, E. and Al-Andis, N. (2002), “Herbs as new type of green inhibitors for acidic corrosion of steel”, *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, Vol. 33 No. 9, pp. 550-554.
- Li, W.H., He, Q., Zhang, S.T., Pei, C.L. and Hou, B.R. (2008), “Some new triazole derivatives as inhibitors for mild steel corrosion in acidic medium”, *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 38 No. 3, p. 289.
- Lindström, R., Svensson, J.E. and Johansson, L.G. (2002), “The influence of salt deposits on the atmospheric corrosion of zinc, the important role of the sodium ion”, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 149 No. 2, p. B57.
- MacDonald, J.R. (1987), *Impedance Spectroscopy*, 3rd ed., John Wiley & Sons, New York, NY.
- Mouanga, M., Berçot, P. and Rauch, J.Y. (2010), “Comparison of corrosion behaviour of zinc in NaCl and in NaOH solutions Part I: Corrosion layer characterization”, *Corrosion Science*, Vol. 52 No. 12, pp. 3984-3992.
- Musa, A.Y., Mohamad, A.B., Kadhum, A.A.H., Takriff, M.S. and Tien, L.T. (2011), “Synergistic effect of potassium iodide with phthalazone on the corrosion inhibition of mild steel in 1.0 M HCl”, *Corrosion Science*, Vol. 53 No. 11, pp. 3672-3677.
- Nady, H. (2016), “Tricine [N (tri(hydroxymethyl)methyl) glycine] – a novel green inhibitor for the corrosion inhibition of zinc in neutral aerated sodium chloride solution”, *Egyptian Journal of Petroleum*, Vol. 10.1016, pp. 02-04.
- Oguzie, E.E., Adindu, C.B., Enenebeaku, C.K., Ogukwe, C. E., Chidiebere, M.A. and Oguzie, K.L. (2012), “Natural products for materials protection: mechanism of corrosion inhibition of mild steel by acid extracts of piper guineense”, *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 116 No. 25, pp. 13603-13615.
- Rochdi, A., Kassou, O., Dkhireche, N., Touir, R., El Bakri, M., Ebn Touhami, M., Sfaira, M., Memari, B. and Hammouti, B. (2014), “Inhibitive properties of 2,5-bis(n-methylphenyl)-1,3,4-oxadiazole and biocide on corrosion, biocorrosion and scaling controls of brass in simulated cooling water”, *Corrosion Science*, Vol. 80, pp. 442-452.
- Rushing, J.C., McNeil, L. and Edwards, M. (2003), “Some effects of aqueous silica on the corrosion of iron”, *Water Research*, Vol. 37 No. 5, pp. 1080-1090.
- Shanhua, S. and Zhuoyuan, C. (2013), “Initial corrosion of pure zinc under NaCl electrolyte droplet using a Zn-Pt-Pt three-electrode system”, *International Journal of Electrochemical Science*, Vol. 8, pp. 6851-6863.
- Wieczorek, G. and Szklarska-Smialowska, Z. (1972), “Synergistic action of n-dodecylamine with n-capric acid on the corrosion of steel in sulphuric acid solution”, *Corrosion Science*, Vol. 12 No. 12, pp. 877-889.

### Corresponding author

Daoiya Zouied can be contacted at: [ch\\_hanine@yahoo.fr](mailto:ch_hanine@yahoo.fr)

For instructions on how to order reprints of this article, please visit our website:

[www.emeraldgroupublishing.com/licensing/reprints.htm](http://www.emeraldgroupublishing.com/licensing/reprints.htm)

Or contact us for further details: [permissions@emeraldinsight.com](mailto:permissions@emeraldinsight.com)