

I- Introduction :

La corrosion est définie comme étant le phénomène de destruction spontanée des matériaux lors de leur interaction chimique, électrochimique ou biochimique avec le milieu ambiant.

Nous estimons que la corrosion est responsable de la destruction du quart de la production annuelle mondiale en acier, ce qui représente environ 150 millions de tonnes par an, ou encore cinq tonnes par secondes. La corrosion ne se limite pas à l'acier, mais affecte tous les métaux ainsi que les polymères et céramiques.

Parfois, la corrosion est un phénomène souhaitable, elle détruit et élimine un grand nombre d'objets abandonnés dans la nature.

Les pertes engendrées par cette dégradation peuvent se classer en deux catégories:

Pertes directes : représentant le coût du revêtement protecteur et le remplacement des matériaux corrodés.

Pertes indirectes: pertes des produits, baisse de rendements. Cette corrosion est le résultat d'interactions chimique et / ou physique entre les matériaux et son environnement agressif [1].

Dans le plan thermodynamique, la corrosion est traduite par un décroissement d'énergie libre, de ce fait, s'effectue spontanément. Ainsi, nous distinguons plusieurs types de corrosion :

- Corrosion chimique,
- Corrosion électrochimique,
- Corrosion bactérienne (biologique)
- Corrosion avec érosion ou frottement.

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

- **Corrosion électrochimique :** Elle se produit en présence d'un électrolyte par transfert d'électrons entre deux sites du métal, anodiques et cathodiques. Ce type de corrosion est responsable des plus grandes pertes de métaux.

La corrosion électrochimique est donc un phénomène d'oxydo-réduction qui se produit lorsque le métal est en contact de l'électrolyte. A l'anode, il y a oxydation des atomes métalliques avec formation de cations (dissolution). A la cathode, il y a réduction de l'oxydant dissous dans la solution. En milieu acide, la réaction cathodique est une réaction de réduction des ions hydrogène et de l'oxygène dissous dans l'électrolyte.

- **Corrosion bactérienne** : c'est l'attaque bactérienne des métaux en particulier dans les canalisations enterrées. Le mécanisme du mode de corrosion peut être de type chimique par production de substances corrosives telles que CO_2 , H_2S , H_2SO_4 , NH_3 ou d'un acide organique.

I-1.1- Morphologie de la corrosion :

D'après l'aspect du métal corrodé, différentes formes de corrosion peuvent être classées :

- la **corrosion uniforme** ou corrosion **généralisée** se manifeste avec la **même vitesse en tous les points du métal**.
- la corrosion **localisée n'affecte que certains points de** la surface métallique. Dans ce type de corrosion, il ya la corrosion localisée macroscopique et la corrosion localisée microscopique.

Dans le cadre de notre travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de la corrosion électrochimique uniforme et à l'influence des inhibiteurs de corrosion.

L'attaque d'un métal peut prendre suivant le cas une forme citée ci-dessous :

♦**Corrosion uniforme** : C'est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface. On trouve cette attaque notamment sur les métaux exposés aux milieux acides.



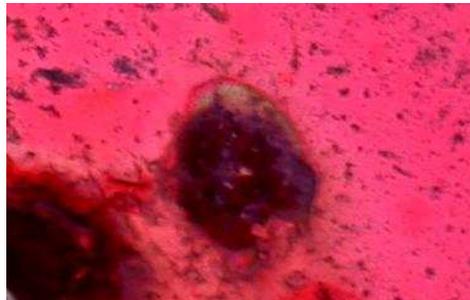
♦**Corrosion galvanique** : peut se définir simplement par l'effet résultant du contact de deux métaux ou alliages différents dans un environnement corrosif conducteur : on utilise aussi le terme corrosion bimétallique.



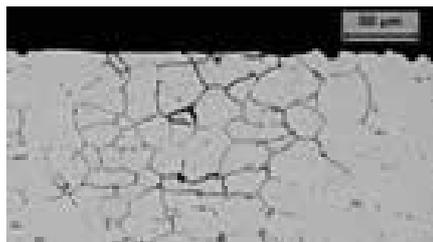
◆ **Corrosion caverneuse** : Cette forme d'attaque est généralement associée à la présence de petits volumes de solution stagnante dans des interstices, sous des dépôts et des joints, ou dans des cavernes ou crevasses, par exemple sous les écrous et têtes de rivets. Le sable, la poussière, la tarte, les produits de corrosion sont autant de corps solides susceptibles de créer des zones dans lesquelles le liquide n'est que difficilement renouvelé. C'est aussi le cas des joints en matériau souple, poreux ou fibreux (bois, plastique, ciment, amiante, tissus...).



◆ **Corrosion par piqûres** : Cette forme de corrosion est particulièrement insidieuse. L'attaque se limite à des piqûres, très localisées et pouvant progresser très rapidement en profondeur, alors que le reste de la surface reste indemne. L'installation peut être perforée en quelques jours sans qu'une perte de poids appréciable de la structure apparaisse.



◆ **Corrosion intergranulaire** : Dans certaines conditions, les joints de grains sont le siège d'une corrosion localisée très importante alors que le reste du matériau n'est pas attaqué. L'alliage se désagrège et perd toutes ses propriétés mécaniques. Ce type de corrosion peut être dû soit à la présence d'impuretés dans le joint, soit à l'enrichissement local en l'un des constituants.



◆ **Corrosion sélective** : comme son nom l'indique, ce mode de corrosion se traduit par la dissolution sélective de l'un des éléments de l'alliage si celui-ci est homogène, ou de l'une des phases si l'alliage est polyphasé.



◆ **Corrosion érosion / abrasion / cavitation** : Cette corrosion est produite par le mouvement relatif d'un fluide contre une surface métallique.

L'aspect mécanique du mouvement est important et les phénomènes de frottement et d'usure peuvent intervenir.

◆ **Corrosion avec frottement** : la corrosion-frottement concerne les dommages provoqués par la corrosion au niveau du contact de deux surfaces métalliques en mouvement relatif l'un par rapport à l'autre.



◆ **Corrosion sous contrainte mécanique** : Ce type de corrosion se définit comme un processus de développement de fissures, pouvant aller jusqu'à la rupture complète de la pièce sous l'action combinée d'une tension mécanique et d'un milieu corrosif. Ce sont des contraintes de tension, d'où le nom donné parfois à ce mode de corrosion, qui sont dangereuses ; les contraintes de compression exerçant au contraire une action protectrice.



◆ **Corrosion- fatigue** : La corrosion-fatigue se distingue de la corrosion sous contrainte par le fait que les contraintes appliquées sont plus statiques, mais cycliques (efforts périodiques alternés). Le teneur en oxygène du milieu, sa température, son acidité, sa composition sont d'une grande influence sur la sensibilité d'un matériau à ce mode de corrosion.



◆ **Corrosion fissurante** : Dans ce cas le matériau serait accessible par une attaque localisée par l'intermédiaire d'un milieu agressif qui agit à l'emplacement d'application d'une contrainte mécanique.



◆ **Corrosion filiforme** : Elle est observée dans les métaux revêtus par des substances organiques comme les peintures. La corrosion s'y développe sous formes des filaments.



I-1.2- Aspects électrochimiques de la corrosion :

I-1.2.a – Nature électrochimique de la corrosion :

La corrosion des métaux est une réaction électrochimique entre un métal et une phase aqueuse. Elle se déroule suivant un processus électrochimique lié à la structure atomique de la matière [2]. Cette dernière est constituée de particules élémentaires porteuses de

charges électriques, les ions et les électrons, et de particules électriquement neutres, les atomes et les molécules.

La phase métallique solide comprend ainsi :

- des ions métalliques M^{n+} , disposés suivant un empilement compact rigide qui constitue le réseau cristallin.
- des électrons libres capables de se déplacer à l'intérieur du métal.
- la phase aqueuse qui est un empilement compact déformable et compressible et comprend :

- Des molécules neutres
- Des ions positifs (cations) ou négatifs (anions).

La **figure 1** illustre des réactions électrochimiques susceptibles de se produire à l'interface métal/solution.

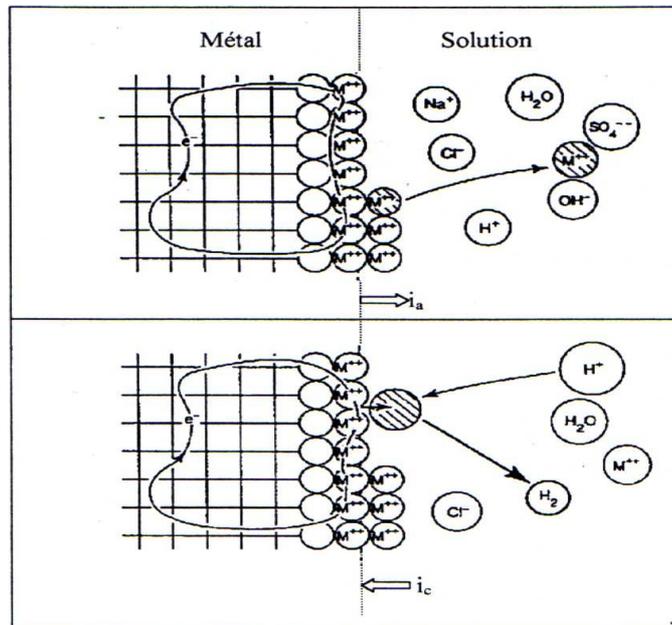
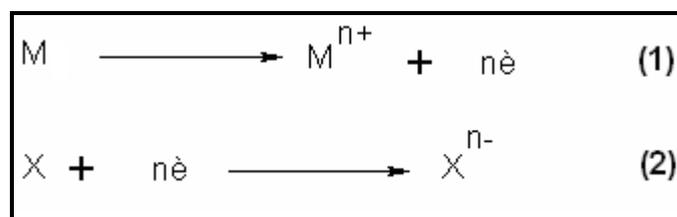


Figure 1 : Réactions électrochimiques à l'interface métal/solution [3].

I-1.2.b – Réaction électrochimiques de la corrosion :

La corrosion des métaux est le résultat d'une réaction d'oxydo-réduction, entre le métal et un agent oxydant contenu dans l'environnement, qui se compose d'une réaction partielle anodique (oxydation du métal) et d'une réaction partielle cathodique (réduction de l'oxydant) :



La première réaction se traduit par un courant anodique i_a , tandis que la deuxième par un courant cathodique i_c .

I-1.2.c- Double couche électrique :

Les réactions électrochimiques décrites ci-dessus ont lieu à l'interface métal/solution constituée de ce qu'on appelle « double couche » et dont l'épaisseur est de l'ordre de 10 nm.

L'immersion du métal dans une solution aqueuse perturbe localement les arrangements des molécules et des ions modifiant la répartition des charges électriques dans l'espace de la double couche. Pour respecter la neutralité électrique, les charges qui apparaissent dans le liquide de l'interface doivent être neutralisées par des charges électriques superficielles égales et opposées sur la surface du métal.

Comme le montre la **figure 2**, la double couche est constituée de trois zones :

- la zone compact de Stern, d'épaisseur de quelques dixièmes de nanomètres, dans laquelle on trouve des molécules d'eau et des espèces principalement des anions plutôt de petit diamètres comme les chlorures.
- La zone de Helmholtz, dans laquelle on trouve des ions solvatés,
- La zone diffuse de Gouy-Chapman, dont l'épaisseur dépend de la force ionique de la solution.

Pour que les réactions électrochimiques aient lieu, il faut que les ions à réduire X^{n-} puissent accéder à la surface du métal et les cations M^{n+} puissent diffuser dans la solution. Cependant, plusieurs phénomènes tendent à freiner les mouvements des ions dans la solution, par exemple une résistance) la diffusion de l'oxygène, ou à ralentir l'oxydation sur l'anode, ou la réduction sur la cathode, parce que la surface du métal a évolué pour de multiple raisons, par exemple le dépôt des produits de corrosion ou d'un inhibiteur.

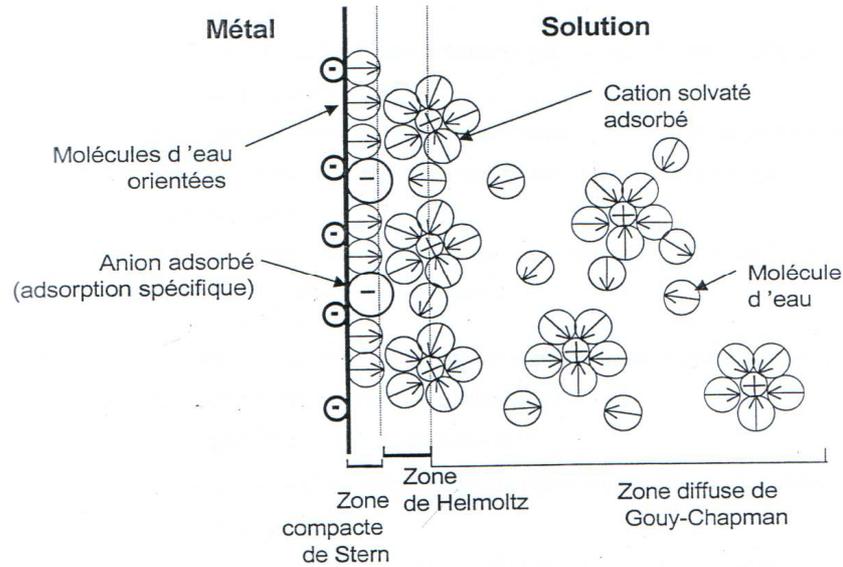


Figure2 : Interface métal- solution. La double couche [4].

I-1.3- Facteurs influençant la corrosion :

Les facteurs déterminant le comportement du métal vis-à-vis de son milieu environnant sont aussi nombreux que diversifiés. Ils touchent aussi bien la nature du réactif, les propriétés chimiques et les caractéristiques métallurgiques du métal, les conditions de son utilisation que l'effet du temps. Le **tableau 1** en dresse les principaux.

Facteurs définissant les modes d'attaques	Facteurs métallurgiques	Facteurs définissant les conditions d'emploi	Facteurs dépendant du temps
<ul style="list-style-type: none"> - Concentration du réactif - Teneur en oxygène - PH du milieu - Additions d'inhibiteur - Température - Pression 	<ul style="list-style-type: none"> - Composition de l'alliage - Procédé d'élaboration - Impuretés - Traitements mécaniques - Traitements thermiques - Additions protectrices 	<ul style="list-style-type: none"> - Etat de surface - Forme des pièces - Sollicitations mécaniques - Emploi d'inhibiteurs - Procédés d'assemblage 	<ul style="list-style-type: none"> - Vieillessement - Tension mécaniques - Température - Modification des revêtements - Protecteurs

Tableau 1 : Facteurs de la corrosion

1-1.4- Conditions de la corrosion :

Il existe des conditions, se rapportant au milieu réactionnel et à la présence de l'échantillon métallique, qui président aux destinées du phénomène de corrosion. Il s'agit en l'occurrence de la concentration du réactif, du PH, de la température, du temps d'immersion, de la surface du métal.....

1-1.4.a- Influence de la concentration du réactif :

L'augmentation de la concentration des réactifs ne se traduit pas toujours par une accélération de la corrosion du métal, et vice versa. Ainsi, l'attaque de Zinc est 4 fois plus grande dans une solution aqueuse de chlorure de potassium de titre N/10 que dans une solution de titre N/10000. Par contre, le fer est attaqué dans une solution 1N d'acide nitrique alors qu'il ne l'est pas dans une solution 12N, par suite de la passivation du métal.

1-1.4.b Influence du pH ; Diagramme de Pourbaix :

Nombreuses, sont les réactions chimiques de la corrosion qui dépendent du pH de la solution. Pourbaix a établi des diagrammes tension-pH qui délimitent les différents domaines dans lesquels le métal est corrodé, susceptible de se passiver ou stable vis-à-vis du réactif [5]. Dans le 1^{er} cas, le produit de corrosion est principalement soluble, dans le second, il est un solide insoluble donc susceptible de protéger le métal (passivation), dans le 3^{ème}, aucune réaction n'est thermodynamiquement possible. Il faut indiquer que dans la région de passivation, on n'observera pas forcément la passivité du métal si le produit solide de la corrosion n'isole pas parfaitement le métal du réactif.

Ces diagrammes sont établis à 25°C pour des corps supposés purs et ne sont donc pas applicables aux alliages. Le réactif est de l'eau pure. Nous admettons que le métal est corrodable si la quantité est peut être dissoute dans l'eau et au moins égale à 0.06mg/l pour le fer.

Les **figures 3** et **4** nous montrent l'influence du pH sur le taux de corrosion du fer en milieu aqueux.

- à **pH acide (pH<4)** : La concentration de Fe^{2+} est élevée, l'hydroxyde ferreux est soluble, et le taux de corrosion est important et ne dépend pratiquement que de la vitesse de diffusion de H^+ et de O_2 .

- à **pH neutre (4<pH<10)** : Le taux de corrosion est pratiquement indépendant du pH, car il se forme en surface de l'hydroxyde ferreux, mais continuellement renouvelé par la corrosion sous-jacente. La surface du fer est donc toujours en contact avec un film de solution alcaline saturée d'hydroxyde ferreux hydraté dont le pH est environ 9,5 quelque

soit le pH du milieu. La vitesse de corrosion dépend seulement de la vitesse à laquelle l'oxygène diffuse vers la surface du métal.

D'autres part, en milieu aéré, l'hydroxyde ferreux se transforme en hydroxyde ferrique (rouille) insoluble dans ce domaine de pH (**figure 3.a**) et créant ainsi une barrière de diffusion supplémentaire.

- à **pH basique (pH >10)** : Le fer se passive, surtout en présence de l'oxygène, la vitesse de corrosion diminue. Cependant, en milieu très basique, l'attaque du fer se poursuit par mise en solution des ions ferrates solubles (HFeO_2) (**figure 5**).

A partir du diagramme de Pourbaix, on peut déduire les domaines théoriques de corrosion (**figure 5**), comme suit :

a) Le domaine de corrosion (partie hachurée) : le fer se dissout avec formation des sels et des hydroxydes solubles.

b) Le domaine de passivation (partie supérieure) : le fer est protégé par un film superficiel qui l'isole mécaniquement de la solution. La protection n'est effective que si le film ne présente pas de défaut et est adhérent, ce qui est rarement le cas en pratique. Dans ce domaine le risque de corrosion localisé est important.

c) Le domaine d'immunité (partie inférieure) : le fer reste à l'état métallique et ne peut se corroder, c'est le domaine de la protection cathodique.

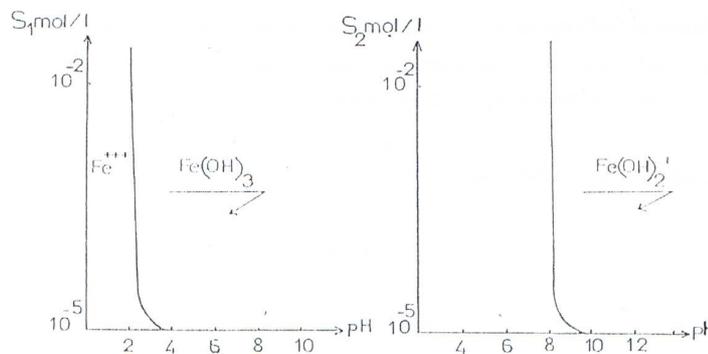


Figure 3 : Solubilité apparente des hydroxydes de fer ferrique et ferreux en fonction du PH.

a) $S_1 = [\text{Fe}^{3+}]$

b) $S_2 = [\text{Fe}^{3+}]$

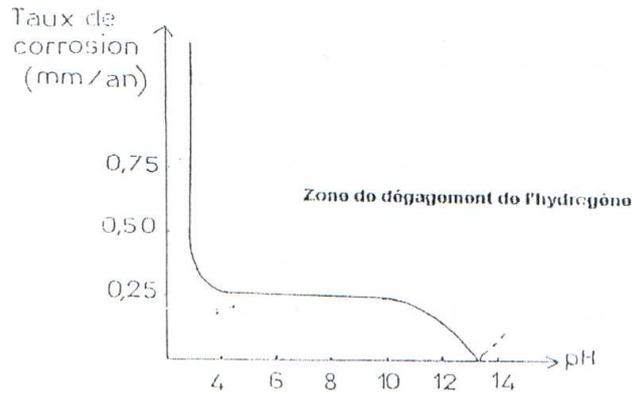


Figure 4 : Influence de pH sur la corrosion du fer dans l'eau aérée à la température ambiante [6].

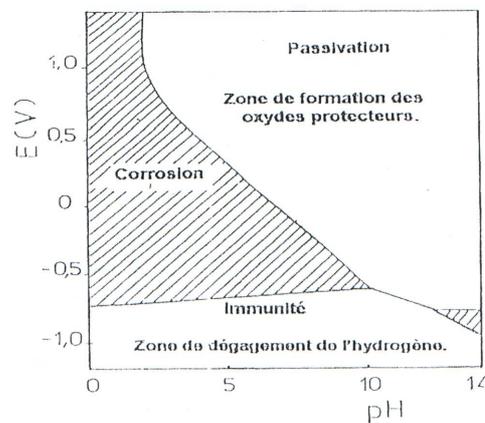


Figure 5 : Diagramme de corrosion du fer dans l'eau tiré du diagramme d'équilibre (d'après Poirier [7]).

1-4.c- Influence de la température :

La température est l'un des facteurs susceptible de modifier le comportement d'un matériau dans un milieu corrosif. C'est ainsi que Crousier et All [8] ont montré que l'augmentation de la température du milieu H_2SO_4 (0.1M) de 20°C à 83°C provoque un affaiblissement de la résistance à la corrosion des alliages amorphes FeNiCrB. Ajoutons que la température peut modifier l'interaction métal-inhibiteur dans un milieu donné. L'étude de l'effet de la température est d'une grande importance puisqu'elle peut nous renseigner et sur le mécanisme d'action de l'inhibiteur (chimisorption ou physisorption) et sur les énergies apparentes d'activation du processus de corrosion en absence et en présence de celui-ci.

I-1.4.d- Influence de l'état de surface :

Etant donné que la corrosion est l'action d'un liquide ou d'un gaz sur la surface d'un métal, il est donc logique de penser que la nature de cette surface jouera un rôle important sur le comportement du métal vis-à-vis de cette action.

Toutes les caractéristiques d'une surface sont désignées sous le nom : l'état de surface. Elles sont comprises dans les quatre groupes suivants :

- a) Caractéristiques cristallographiques (structure du métal).
- b) Caractéristiques chimiques (pureté du métal).
- c) Caractéristiques physico-chimiques (surface du métal).
- d) Caractéristiques microgéométriques (géométrie du métal).

I-1.4.e- Influence de teneur en oxygène dissous :

La présence d'oxygène dissous dans l'électrolyte favorise et accélère la corrosion électrochimique. Par exemple, lorsqu'une pièce en acier ordinaire est prolongée dans l'eau, elle se recouvre rapidement de rouille. Si l'expérience est faite dans l'eau distillée et désoxygénée maintenue à l'abri de l'air, la rouille ne se forme pas. La présence d'oxygène est donc indispensable à la formation de la rouille.

I-1.4.f- Influence de la nature du matériau métallique et de sa composition :

La composition chimique du métal joue un rôle très important vis-à-vis de la vitesse de corrosion électrochimique. Par exemple, un acier ordinaire rouille en contact de l'eau de mer, alors qu'un acier inoxydable (18% Cr-10% Ni) n'est pas attaqué.

I-1.4.g- Influence des sollicitations mécaniques :

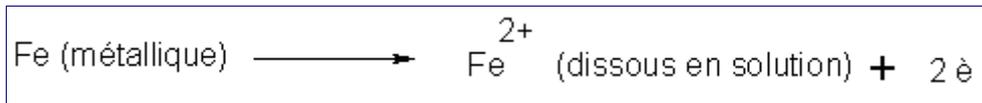
La contrainte et la corrosion agissant simultanément peuvent être particulièrement nocives, et produire des fissures qui se propagent rapidement et de façon imprévisible. Ces types de fissuration par corrosion en présence de sollicitations mécaniques conduisent couramment à des dégradations imprévues.

I-1.5 Mécanisme de corrosion du fer et ses alliages en milieu aqueux :

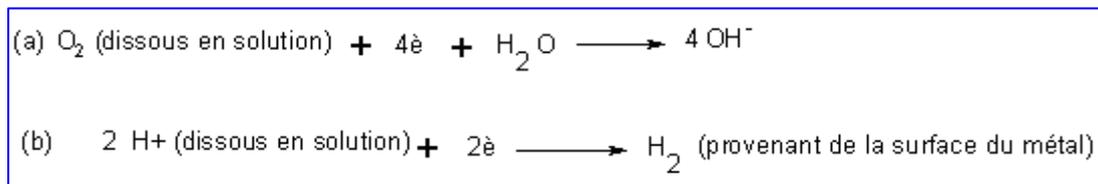
La corrosion étant la réaction intervenant entre un métal et un réactif liquide ou gazeux, cette réaction n'est pas simple, mais il faut toujours tenir compte des phénomènes qui peuvent présenter un caractère chimique, électrochimique, métallurgique, structural ou mécanique. Il est important donc de connaître leur existence avant d'aborder l'étude de tout problème.

Lorsqu'un métal se corrode dans une solution aqueuse, des sites anodique et cathodique se créent à la surface du métal. Par conséquent, un courant, qui représente une perte de métal, commence à passer entre ces sites. Si ces derniers ne se créent pas

spontanément, alors aucune corrosion n'apparaît. Parfois, on peut avoir lieu, à la surface entière du métal, à des sites anodique et cathodiques qui se déplacent continuellement de telle sorte que chaque point de la surface est alternativement anode puis cathode lorsque la corrosion a lieu. Ce cas particulier est compliqué et parfois difficile à comprendre. Le processus d'oxydation apparaît au niveau du site anodique. Celui-ci implique une perte d'électron. La dissolution d'un métal, tel le fer, est un bon exemple :



Pour que cette réaction ait lieu, un processus simultané de réduction, c'est-à-dire un gain d'électron doit avoir lieu au niveau d'un site cathodique. A moins que ces électrons libérés ne soient consommés. La réaction anodique ne peut survenir. Une pile électrolytique peut être le siège des deux réactions, qui dépendent l'une de l'autre. Dans le cas de la corrosion humide, les deux réactions cathodiques les plus communes sont (a) la réduction de l'oxygène dissous, et (b) la libération du gaz hydrogène produit lors de la réduction des ions hydrogènes (et en particulier, dans les solutions acides). Ceci peut être écrit sous la forme de :

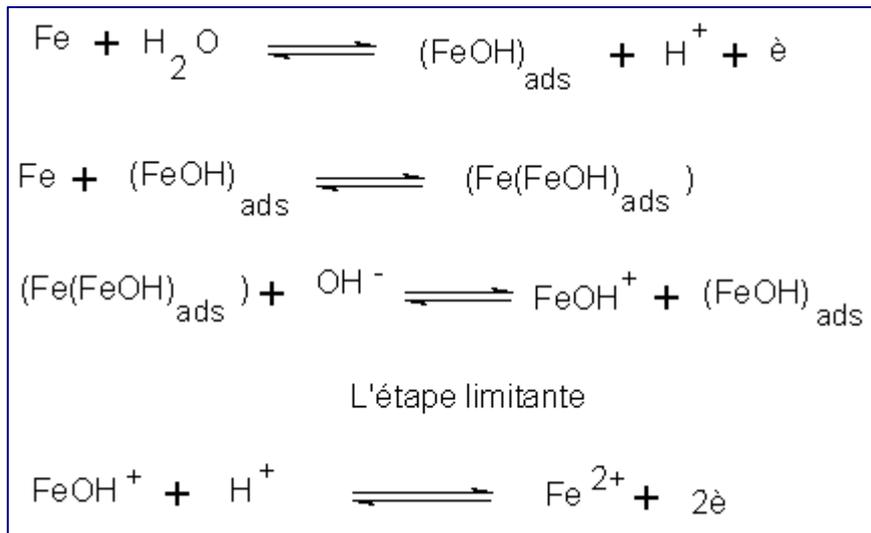


D'autres réactions de réduction sont possibles et dépendent (a) de la présence des espèces nécessaires, et (b) du potentiel électrochimique du métal.

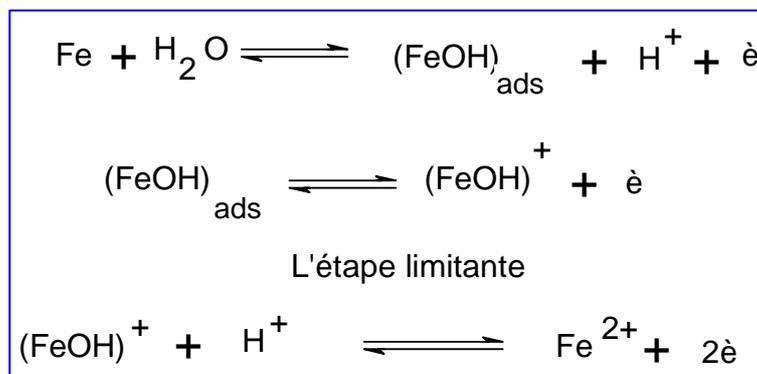
1-1.5.a - Comportement électrochimique du fer et ses alliages en milieu acide :

◆ Mécanisme anodique de dissolution :

La dissolution anodique du fer a lieu dans le domaine de potentiel situé autour de l'équilibre. Cette dissolution en milieu acide a été étudiée par Bonhoeffer et al [9-11] d'abord, puis par Heusler en 1958 [12] et enfin par Bockris [13] quelques années plus tard. Ils ont chacun proposé un mécanisme anodique de dissolution du fer en plusieurs étapes faisant intervenir un ion fer monovalent et des intermédiaires de réactions.



Ces mécanismes ont pour objet l'interprétation simultanée du passage du métal en solution à l'état ferreux et du rôle décisif du PH sur la vitesse de la réaction totale. La mise en place du mécanisme de Heusler [14-18] dépend de l'état de la surface du métal (pur, impur ou riche en défauts de surface : inhomogénéités cristallographiques, dislocations). Dans les cas inverses, c'est le mécanisme proposé par Bockris [13] décrit ci-dessous qui a lieu préférentiellement :



Lorsque le potentiel devient plus anodique ou lorsque le PH augmente, les processus de dissolution du fer font apparaître des étapes de transition, prépassivation et passivation qui prennent en compte différents intermédiaires anodiques $[(\text{Fe}(\text{OH})_n)_{\text{ads}}]$ avec $n=1; 2; 3$ [18-21].

Ces modèles ont été proposés à partir de résultats obtenus par l'intermédiaire de technique de polarisation stationnaire qui ne permettent certainement pas la mise en évidence de l'ensemble des intermédiaires réactionnels formés à l'interface. C'est pourquoi d'autres auteurs [20, 22-25] ont approfondi l'étude de ces mécanismes par une analyse

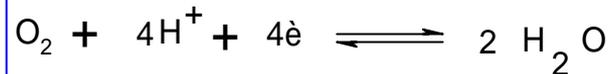
impédancemétrique qui a permis d'envisager l'existence possible de plusieurs autres composés.

L'ensemble des résultats décrits jusqu'ici concerne un milieu désaéré qui exclut donc la présence de l'oxygène dissout. Lorbeer et Lorenz [26] notamment, ont étudié l'influence de ce dernier sur la dissolution du fer. Un accroissement de recouvrement de la surface de l'électrode par l'adsorption intermédiaire oxydés et alors observés : au dessus d'un PH « critique » dépendant de la teneur en oxygène dans la solution, la surface est recouverte par une quantité croissante de produits de réaction. Ces derniers forment une couche poreuse tridimensionnelle et entraînent d'une part, une forte inhibition des étapes de prépassivation et de passivation et d'autre part, une forte instabilité du système dans le temps.

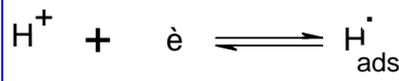
Les mécanismes de dissolution du fer proposés jusqu'ici concernent des solutions contenant des anions qui comme les sulfates ou les perchlorates et contrairement aux chlorures sont faiblement adsorbables à la surface [27-28].

◆ *Mécanismes cathodiques de dissolution :*

Le processus cathodique intervenant au cours de la corrosion du fer en milieu acide, consiste en la réduction du milieu et donc des protons H^+ et de l'oxygène dissout. En solution acide aérée, la réaction de réduction de l'oxygène intervient de façon plus ou moins prépondérante [29] et s'effectue selon la réaction globale suivante :

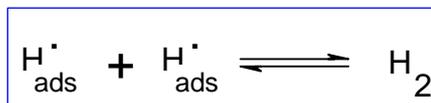


Lorsque la solution est désaérée, comme ce sera toujours le cas dans l'étude présentée, seule existe la réaction de réduction du proton. Elle fait intervenir un mécanisme à plusieurs étapes. En effet, la réduction électrochimique des protons produits d'abord des atomes hydrogène qui s'adsorbent à la surface du fer :

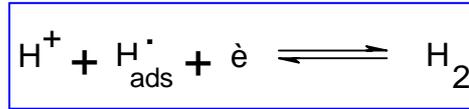


Ces atomes d'hydrogènes, produits par la réaction de Volmer, peuvent alors évoluer de deux façons différentes :

- pour une recombinaison chimique de H_{ads}^{\cdot} pour donner H_2 ; c'est la réaction de Tafel :



- par une réaction électrochimique constituant l'étape de Heyrovsky :



Ainsi, deux mécanismes sont envisageables pour ce qui concerne la réduction de H⁺, Volmer-Tafel ou Volmer-Heyrovsky.

Divers auteurs ont étudié ces mécanismes notamment leur cinétique [30-33]. Ils ont cherché à modéliser mathématiquement l'évolution des densités de courant et/ ou des surtensions en fonction de la nature des réactions mise en jeu. Cependant, ces relations mathématiques sont souvent très compliquées et difficilement applicables puisqu'elles intègrent des hypothèses très restrictives et incluent certains paramètres qui sont difficilement accessibles, comme la pression en hydrogène, P_{H₂} ou le taux de recouvrement en H[·], (θ_{H[·]}). Il est donc extrêmement difficile d'évaluer les constantes cinétiques de ces deux mécanismes. Cependant, la littérature donne accès aux valeurs théoriques suivantes :

Volmer/ Heyrovsky : β_c = -120 mV / dec [33]

Volmer/ Tafel: β_c = -60 mV / dec [34]

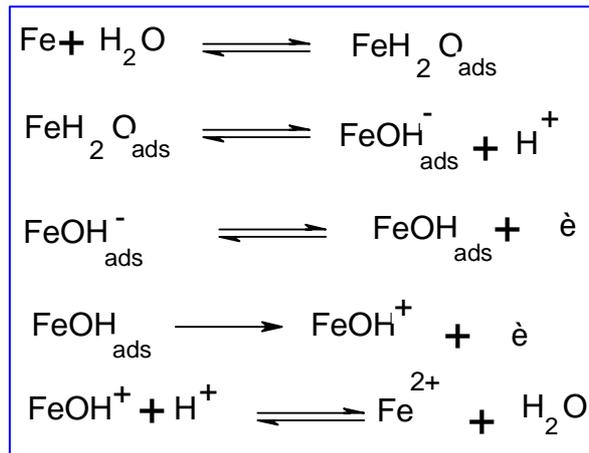
Le mécanisme dépendant beaucoup du substrat utilisé, du potentiel et du pH. Les études récentes s'attachent de préférence à approfondir la nature et les propriétés du mécanisme cathodique dans des conditions expérimentales précises (nature du substrat, solution.....)[34-36]. Elles abordent aussi la réduction du proton à travers l'étude et les applications de techniques expérimentales données [37].

Sur le fer en milieu acide, l'unanimité bibliographique semble se faire un mécanisme Voler/ Heyrovsky [32, 38-39] bien que quelques auteurs [36] affirmant que les deux mécanismes coexistent en fonction du potentiel de l'électrode.

1-1.5.b- Mécanisme de dissolution du fer et ses alliages en milieu acide désaéré :

La dissolution acide du fer est le résultat du contact entre le fer métallique et l'espèce acide en solution provenant de la dissolution de l'acide minéral. La présence d'un anion tel que Cl⁻, SO₄²⁻,.....est donc très importante dans l'interprétations des phénomènes observés.

Pour les anions faiblement adsorbés en surface, tels que ClO₄⁻ ou SO₄²⁻, le mécanisme d'électrodissolution du fer le plus couramment admis est celui proposé par Bockris-Kelly [40,14].



Ce mécanisme a été initialement proposé pour rendre compte des valeurs des pentes de Tafel anodique. En absence d'ions chlorure, une variation du mécanisme proposé a été envisagée par Heusler [12]. Le phénomène de dissolution du fer en milieu acide fort désaéré peut se résumer comme suit :

En milieu faiblement acide, les ions OH^- catalysent la dissolution. En solutions concentrées en acide fort, les ions H^+ accélèrent la réaction de dissolution.

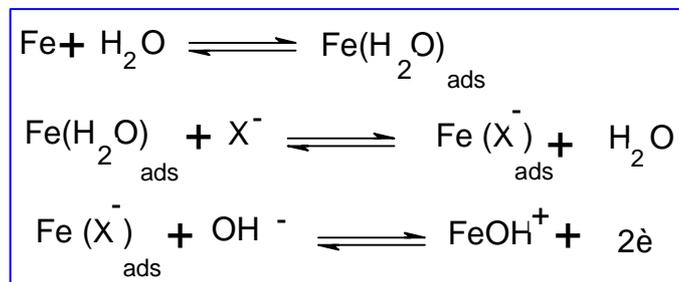
1-1.5.c Influence des ions remarquables :

◆ *Actions des chlorures :*

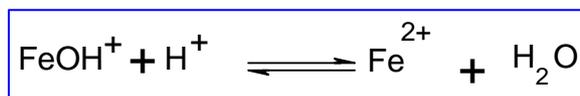
L'effet des halogénures et notamment les chlorures sur le mécanisme anodique de dissolution du fer a fait l'objet de plusieurs étapes [16,27-28, 41-42]. Les différents résultats obtenus ne permettent pas de dégager une convergence précise sur ce point.

Ainsi, subjectivement, nous ne considérons ici, pour décrire le rôle des chlorures dans la dissolution du fer, que les études les plus précises, et les plus proches de nos préoccupations.

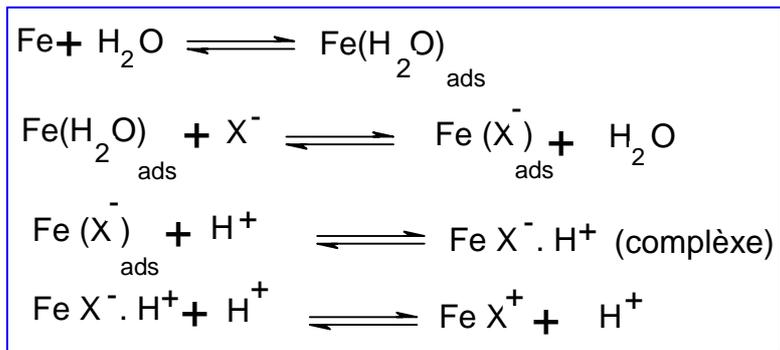
Lorentz et All [16] ont proposé et développé le mécanisme suivant :



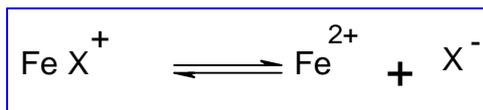
L'étape limitante :



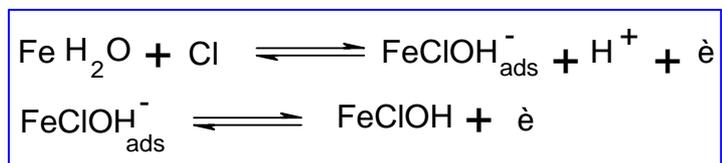
Cet enchaînement constitue souvent une base modifiée en fonctions des résultats de chacun. Ainsi, à forte concentration en proton et en chlorure, Mc. Cafferty et Hackerman [43] ont traduit la forte adsorption d'ions chlorures. Il y a accélération de la réaction par H^+ qui s'adsorbe à la surface rendre négative par le recouvrement en halogénures. Alors, le mécanisme est suivant :



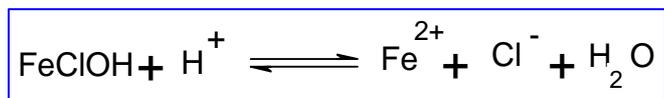
L'étape limitante :



De même, lorsque H^+ et Cl^- sont en faibles concentrations, Nobe [43-44] propose le schéma réactionnel suivant :



L'étape limitante :



Donc, les mécanismes décrivent un chemin réactionnel passant par l'adsorption préférentielle d' OH^- et Cl^- .

Bech-Neilsen [18,46], Lovo et Nobe, Ammar [47] et Hackerman [48] ont étudié l'évolution du mécanisme lorsque le potentiel devient plus anodique. Ceci est souvent réalisé à travers l'étude des courbes de polarisation, elles font parfois apparaître une augmentation d'intermédiaires réactionnels en fonction du potentiel.

◆ **Action des sulfates (SO_4^{2-}) :**

De même que les ions chlorures, ils rendent les dépôts poreux. De plus, ils participent au cycle des bactéries sulfato-réductrices et donc au développement des corrosions bactériennes.

I-1.6- Comportement d'un métal au cours de la corrosion : Potentiel et courant de corrosion :

La **figure 6** nous montre une représentation du comportement d'un métal au cours de la corrosion. On y remarque que, pour que le métal se corrode, il faut que la construction représentée sur la **figure 6** soit possible, c'est-à-dire il faut que :

$$E_k > E_a.$$

Dans le cas générale de la corrosion, le courant globale I est nul (aucun courant apparent) :

$$I = 0 = I_a + I_k$$

$$I_a = - I_k = | I_k | = I_c$$

I_c valeur commune est appelée courant de corrosion. I_c peut donc donner une idée directe sur la vitesse de corrosion. D'autre part, en première approximation, on peut considérer que tous les points de l'échantillon corrodé sont au même potentiel E, le potentiel de corrosion. C'est le potentiel auquel les deux réactions anodiques et cathodique ont lieu tel que :

$$I_a = - I_k$$

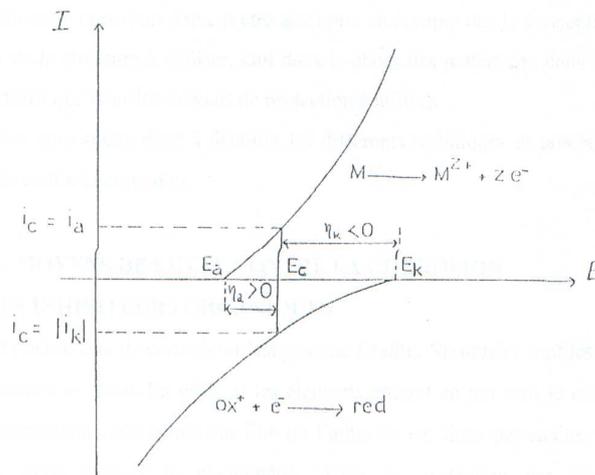
Il n'est pas caractéristique du métal et dépend des conditions expérimentales, en particulier de la nature, de la concentration et de la température du réactif. C'est une grandeur très complexe, mais qui donne des renseignements très utiles sur le fonctionnement des piles qui interviennent lors de l'établissement d'un phénomène de corrosion.

En guise de conclusion de ce paragraphe, on peut dire que les types et les conditions observés dépendent de la nature du couple matériau-milieu. Tous les paramètres physico-chimiques, mécaniques et métallurgiques doivent donc être définis avec précision dans l'étude d'un phénomène de corrosion. L'approche métallographique fournira quant à elle des informations précieuses et indispensables pour identifier les faciès de corrosion, les sites impliqués en relation avec la structure du substrat métallique et donc pour connaître la nature du phénomène impliqué. Celui-ci doit en effet, être parfaitement interprété pour

mettre en œuvre des moyens appropriés afin de prévenir et de lutter efficacement contre la corrosion.

Il faut bien avoir présent à l'esprit que la majorité des matériaux métalliques ne sont pas stables du point de vue thermodynamique dans les milieux qui les environnent et qu'ils ont tendance à se corroder. Toutefois, par des moyens appropriés, découlant directement de l'étude phénoménologique de chaque cas de corrosion, on peut agir sur la cinétique du phénomène pour diminuer voire rendre négligeable ou nulle la vitesse d'attaque d'un matériau métallique. La prévention et le contrôle de la corrosion doivent être ainsi pris en compte dès la conception de la pièce ou de la structure à réaliser, tant dans le choix des matériaux, dans le dessin des structures que dans les moyens de protection à utiliser.

Ceci nous mène donc à détailler les différentes techniques et procédés de la protection contre la corrosion.



E_k : potentiel d'équilibre de la réaction cathodique.

E_a : potentiel d'équilibre de la réaction anodique.

E_c : potentiel de corrosion.

$$I_a = |I_k| = I_c$$

η_a et η_k surtensions des réactions anodique et cathodique.

Figure 6: Comportement d'un métal M au cours de sa corrosion. (Electrode double sans courant extérieur).

I-1.7- Protection contre la corrosion :

En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même (choix judicieux, formes adoptées,...), sur la surface du matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface,) ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibiteur de corrosion).

I-1.7.a protection par revêtement :

◆*Revêtements métalliques :*

Les revêtements métalliques offrent une large gamme de possibilités de fabrication avec d'importants avantages économiques, technologiques et environnementaux.

Les aciers revêtus de dépôts métalliques ne se définissent pas un substrat en acier de haute qualité revêtu d'une couche zinc ou d'alliage de zinc-aluminium, comme les aciers électro zingués, galvanisés, galfan, aluzinc,

L'atout principal des aciers revêtus métalliques est la protection par le revêtement de l'acier support vis-à-vis de la corrosion. Le zinc et les autres revêtements sacrificiels protègent l'acier de l'environnement corrosif grâce aux deux effets suivants : l'effet barrière (l'acier isolé de l'environnement corrosif par la présence du revêtement) et la protection cathodique (l'acier exposé à l'endroit des zones non revêtues est protégé par la dissolution du revêtement à proximité qui se corrode préférentiellement à l'acier).

◆*Revêtements organiques (non métallique) :*

Les revêtements organiques anticorrosion permettent de constituer une barrière entre le milieu agressif et le substrat métallique. On utilise surtout les peintures pour assurer une protection de longue durée des métaux contre la corrosion atmosphériques.

La protection contre la corrosion par ces méthodes dépasse de loin celles des autres méthodes puisque la plupart des objets en acier et de nombreux objets en d'autres matériaux sont protégés par les peintures et vernis.

La protection de l'acier contre la corrosion est obtenue soit par passivation de la surface en utilisant des peintures auxquelles on ajoute des pigments peu soluble ou par formation de complexes avec les ions ferreux et ferriques par addition des tanins aux peintures primaires [49].

I-1.7.b Protection électrochimique :

Ce type de protection peut être utilisé pour protéger les structures lourdes en aciers, telles que les plates-formes de forage pétrolières en mer, les bateaux, les installations chimiques et les conduites enterrées. Cette méthode repose sur la variation des propriétés électrochimiques du métal sous l'effet d'un courant de polarisation. Elle peut être cathodique ou anodique, selon la nature du métal et les conditions de corrosion.

La protection cathodique consiste à placer le métal dans son domaine d'immunité ; La protection anodique est réservée aux métaux passivables que l'on porte alors dans leur domaine de passivation.

***Protection cathodique :**

Deux cas peuvent être distingués :

- Protection cathodique par anode sacrificielle : dans ce cas on couple électriquement le métal à protéger à un métal plus facilement oxydable. Par exemple, on assure la protection du fer dans l'eau par du zinc.
- Protection cathodique par courant imposé : On relie le métal à protéger au pôle négatif d'un générateur de tension continue, le pôle positif étant relié à une électrode, sacrificielle ou inerte, placée dans le même milieu électrolytique. La tension est fixée à une valeur telle que le potentiel du métal à protéger correspond au domaine d'immunité du métal.

***Protection anodique :**

Dans l'industrie cette technique a été utilisée avec succès pour réduire la corrosion des aciers en contact avec l'acide sulfurique, et avec des solutions aqueuses de fertilisants contenant l'ammoniac et du nitrate d'ammonium des températures élevées, la protection anodique peut être appliquée à des métaux de structure habituelle que se passivent. Les aciers inoxydables, par exemple, sont connus par la formation d'une couche protectrice (film passif) à la surface du métal constituée d'un oxyde riche en chrome, généralement très mince, et résistant à la corrosion. De plus, le film de passivation ne doit pas être trop épais et il est important que sa formation ne nécessite pas l'utilisation d'une quantité d'électricité trop élevée. Il faut signaler que cette technique ne peut pas faire face à des anions agressifs, comme les ions chlorures qui détruisent le film passif.

En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même (choix judicieux, formes adaptées, contraintes en fonction des applications,...), sur la surface du matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface,...) ou sur

l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibiteur de corrosion).

I-1.7.c Protection par les inhibiteurs :

L'utilisation des inhibiteurs est une méthode adaptée et pratique pour protéger les métaux.

-Définition et propriétés :

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle retenue par la national association of corrosion Engineers (NACE) est la suivante : un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui, ajouté en faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion du métal en contact avec celui-ci [50].

L'action particulière d'un inhibiteur de corrosion peut s'avérer complexe car elle dépend du couple milieu corrosif-métal et est fonction de la température et des concentrations utilisées.

Un inhibiteur est efficace s'il satisfait un certain nombre de critères. Pour cela, il doit :

- Réduire la vitesse de corrosion du métal sans affecter les propriétés physico- chimiques du milieu ou du métal,
- Être stable aux températures d'utilisation et en présence des autres constituants du milieu, en particulier avec les oxydants,
- Être soluble et dispersible dans le milieu,
- Être efficace à faible concentration,
- Respecter les normes de non-toxicité,
- Être peu onéreux.

- Classification des inhibiteurs :

Il n'existe pas des critères uniques pour classer les inhibiteurs. Parmi les classements possible, on peut différencier les inhibiteurs selon :

- Le milieu environnant l'acier : neutre, acide ou basique ;
- leur mode d'action : ils peuvent s'adsorber chimiquement ou électrostatiquement ou bien former une couche protectrice à la surface du métal;
- Leur nature chimique : minérale ou organique;
- Leur action sur les réactions de corrosion dans les zones anodiques, cathodique ou les deux.

- nature des molécules de l'inhibiteur :

Dans la littérature, de nombreuses molécules minérales et organiques sont mentionnées comme inhibitrices de la corrosion [51].

• 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 [52]. Les produits se dissocient en solution et ce sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cation). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO_4^{n-} tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates, ... les cations sont essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH^- . Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO_4^{n-} tels les chromates, les molybdates, phosphates, silicates, ... [53-56]. 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.

• **Les inhibiteurs organiques :**

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en termes d'inhibiteur de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celle d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal sont :

- ◆ Amine (NH_2),
- ◆ Mercapto ($-SH$),
- ◆ Hydroxyle ($-OH$),
- ◆ Carboxyle ($-COOH$).

-Mécanismes d'action électrochimique :

L'utilisation des acides trouve une large application dans le domaine industriel. Les solutions aqueuses acides constituant généralement des milieux agressifs pour les métaux et alliages. Pour pallier ce phénomène indésirable, les inhibiteurs organiques dont le mode d'action résulte généralement de leur adsorption sur la surface du métal sont les plus fréquemment employés.

Leur choix dépend du type d'acier, de sa concentration, de température et du matériau métallique exposé à l'action de la solution acide [57-60], tandis que les composés organiques contenant des liaisons insaturées et/ou des atomes polaires comme O, N et S, sont souvent des bons inhibiteurs de la corrosion et de la piqûration du fer en milieu acide chlorhydrique [61-80], aussi ceux contenant l'azote tels que les hétérocycles azotés [81-86] et les aminoacides [87] sont efficaces dans le même milieu.

Concernant les autres types d'inhibiteurs, il est reconnu que les polymères hydrosolubles révèlent un intérêt particulier. Khalif et all. [88] ont montré l'efficacité inhibitrice importante du poly (4-vinylpyridine) vis-à-vis de la corrosion du cuivre en milieu HNO_3 (3M). D'autre part, de bons résultats ont été trouvés avec le même polymère et ses dérivés concernant l'inhibition de la corrosion du fer dans H_2SO_4 (1M) [89,90] de l'alliage Cu 60-Zn 40 dans HNO_3 (0,5 M) [90], de l'acier dans HCl (1M) et HClO_4 (1M) [92,93] et du zinc dans H_2SO_4 (1M) [94].

Ainsi, les thiols et les amines aromatiques ont des propriétés inhibitrices et leur mode d'action a fait l'objet de plusieurs travaux [67,95-108]. En particulier, le thiophénol présente un caractère d'inhibition anodique grâce à la forte densité éle

ctronique autour de l'atome du soufre [106], cette densité électronique est stabilisée par la substitution de l'hydrogène en position ortho, par un groupement amine ; la molécule (2-aminothiophénol) acquiert un caractère d'inhibiteur mixte. Toutefois, il ne faut pas négliger la possibilité d'interaction entre les électrons π du noyau aromatique et les orbitaux d du métal, qui devrait apporter un effet bénéfique supplémentaire puisque l'efficacité inhibitrice de ces composés est meilleure lorsque le nombre de noyaux aromatiques augmente dans la structure moléculaire [109-110].

Par ailleurs, Cox, et all, [104] ont étudié par spectroscopie R.M.N, l'effet inhibiteur de certains dérivés de l'aniline sur la corrosion des aciers en milieu HCl . Ils ont montré qu'une forte densité électronique autour de l'atome d'azote accroît le pouvoir inhibiteur de ces composés.

Les mêmes résultats ont été obtenus par Antropov et all. [111] qui ont montré que l'alkylation de pyridine augmente sa capacité à inhiber la corrosion du fer à $\text{PH}=5$. D'autre part, Benchekroun et all [112] ont mis en évidence la capacité du 2,2'- diamino diphényldisulfide à réduire la dissolution du fer en milieu HCl (1N).

Kobayashi et IshÛ [113] ont étudié l'effet de N- odécylamine ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_2$) sur la corrosion du fer dans HCl (2N). Ils ont conclu que ce composé inhibe la corrosion en s'adsorbant sur des sites anodiques et cathodiques au moyen des paires d'électrons libres.

Des études [114] ont montré la capacité des composés organiques de type « pyrazole » et « pyridine » à limiter l'attaque du fer Armco dans HCl 1N à 25°C .

Plusieurs théories ont été proposées pour expliquer le mécanisme d'inhibition de la corrosion par les composés organiques. En général, les inhibiteurs de corrosion agissent en créant une barrière entre le métal à protéger et l'électrolyte. Ils se fixent à la surface du métal. Ils agissent

soit par formation d'un produit insoluble, soit par formation d'un film d'oxyde ou bien par formation d'un film adsorbé [115].

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes.

***Inhibiteurs anodiques :**

Ils contribuent à la formation d'une couche barrière passive sur la surface métallique, qui modifie les réductions électrochimiques en bloquant les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal).

Les inhibiteurs anodiques doivent être utilisés avec précaution. En effet, si le film protecteur est altéré par une rayure ou par une dissolution, ou si la qualité d'inhibiteur est insuffisante pour restaurer le film, la partie exposée se corrode en piqûre profonde.

Un inhibiteur anodique diminue la densité de courant partiel anodique et déplace le potentiel de corrosion dans le sens positif.

***Inhibiteurs cathodiques :**

Ces inhibiteurs ralentissent la réaction cathodique (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide).

Un inhibiteur cathodique au contraire, diminue la densité de courant partiel cathodique et déplace le potentiel de corrosion dans le sens négatif.

***Inhibiteurs mixtes :**

Les inhibiteurs mixtes agissent à la fois sur les processus cathodiques et anodiques. Ces inhibiteurs diminuent la vitesse de deux réactions partielles, mais ils modifient peu le potentiel de corrosion [116].

La **figure 7** montre schématiquement sur les courbes de polarisation l'influence de ces trois types d'inhibiteurs, dans un système où la cinétique des réactions partielles suivent l'équation de Butler-Vollmer.

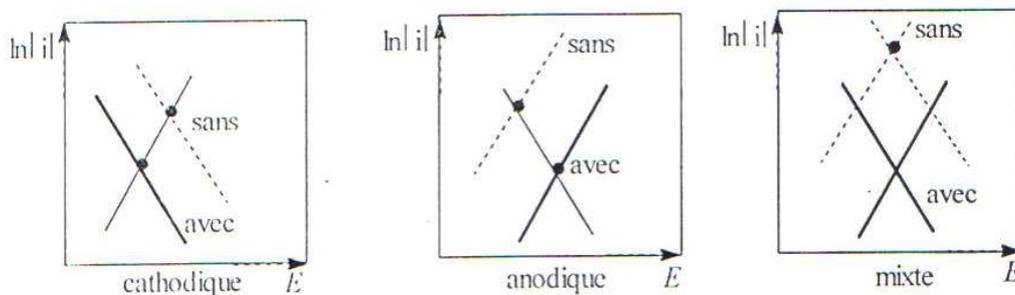


Figure 7 : Diagramme d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur cathodique, anodique ou mixte.

En vu de ces travaux, d'autres théories ont été complétées par la corrélation entre la structure moléculaire et l'efficacité inhibitrice [117].

D'autres techniques expérimentales telles que les méthodes d'analyse ESCA [118], analyse de surface et des méthodes spectroscopiques I.R et RAMAN [119] ont pu contribuer à mieux connaître le mécanisme d'inhibition.

I-2- Inhibition de la corrosion par les composés organiques en milieu acide :

Les inhibiteurs peuvent retarder la réaction de réduction de l'hydrogène et/ ou le processus de dissolution anodique du métal en milieu acide, par l'intermédiaire des principaux mécanismes suivants :

*Le changement de la structure de la double couche à l'interface métal/ électrolyte. Les vitesses de réactions électrochimiques sont ainsi affectées [120 ,121].

*La formation d'une véritable barrière physique.

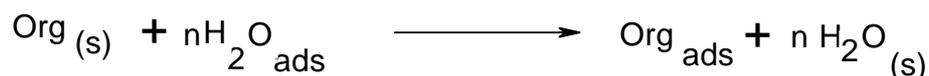
*La diminution de la réactivité du métal.

*La participation de l'inhibiteur aux réactions partielles à l'électrode.

Le mécanisme d'inhibition par une diminution de la réactivité du métal n'implique pas forcément un recouvrement complet de la surface du métal par les espèces adsorbées. L'inhibiteur s'adsorbe sur les sites actifs sans altérer le mécanisme des réactions électrochimiques partielles. Il bloque les sites et réduit la vitesse de la réaction cathodique, anodique ou les deux, en relation avec le pourcentage des sites actifs recouverts par l'inhibiteur [122]. Leur efficacité dépend, entre autre, de leurs structures moléculaires et de leur concentration.

Dans les solutions aqueuses, les molécules d'eau s'adsorbent à la surface du métal à cause de leur caractère polaire. Alors, les inhibiteurs organiques efficaces doivent donc déplacer les molécules d'eau adsorbées.

D'après Bockris [123], l'adsorption d'une substance organique à la surface du métal peut être décrite par la réaction suivante :



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

La connaissance des facteurs influençant le phénomène d'adsorption des inhibiteurs est indispensable pour mieux comprendre le mécanisme d'inhibition de ces substances.

I-2.1- Différents types d'adsorption :

Les principaux modes d'adsorption des molécules organiques sont l'adsorption électrostatique (physique) et la chimisorption.

I-2.1.a- Adsorption physique (physisorption) :

L'adsorption physique ou physisorption met en jeu des liaisons faibles, du type forces de Van der- Waals (forces électrostatiques) qui se créent entre les ions ou les dipôles des molécules d'inhibiteur et la surface du métal électriquement chargée.

En termes d'interaction électrostatique, une molécule organique peut avoir le même comportement d'adsorption avec deux métaux de nature différente, lorsque le potentiel de ceux-ci a le même écart par rapport aux potentiels de charge nulle respectifs. Ce comportement a été vérifié par Antropov [124] pour l'adsorption sur le fer et le mercure des composés chargés.

L'adsorption des cations d'inhibiteurs peut se faire d'une manière coopérative ou concurrentielle avec les ions halogénures [125]. Dans le cas de l'adsorption coopérative, les ions organiques sont adsorbés sur la surface du métal recouverte par un film d'ions halogènes déjà adsorbés. Dans l'autre cas, le composé organique déplace les molécules d'eau adsorbées et les remplacent avec les ions halogènes. En outre, la physisorption est un processus relativement rapide, indépendante de la température et caractérisé par une faible énergie d'adsorption.

I-2.1.b- Adsorption chimique (chimisorption) :

La chimisorption met en jeu des énergies de liaison importantes. Cette adsorption s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées, les forces mises en jeu sont du même type que celles qui sont impliquées, lors de la formation des liaisons chimiques. Elle est souvent irréversible (ou difficilement réversible), spécifique pour chaque métal et engendre une couche monomoléculaire.

L'adsorption chimique est le type d'interaction la plus important qui peut se développer entre un inhibiteur et le métal. Dans ce cas, les espèces adsorbées entrent en contact direct avec la surface du métal. Ce sont des réactions qui font intervenir un transfert de charges ou un partage d'électrons entre les molécules de l'inhibiteur et les orbitales « d » insaturés de la surface du métal. Ceci permet de former des liaisons de coordination ou des liaisons covalentes [126].

Il est évident que le transfert des électrons sera favorisé par la présence de liaisons multiples, d'hétéroatomes et par la présence de substituant doués d'effet donneur. Certains auteurs ont utilisé le principe d'acide et de base de Lewis pour expliquer l'adsorption chimique des inhibiteurs de la corrosion [127,128].

En effet, l'efficacité inhibitrice augmente pour une série homologue de composés organiques dans le sens suivant : $O < N < S < Se < P$ [129].

Dans le cas des composés aromatiques ou des systèmes insaturés, la densité électronique sera affectée par l'introduction des substituant qui peuvent augmenter ou diminuer l'efficacité inhibitrice de la corrosion.

En outre, la chimisorption est un processus lent, dépend de la température et caractérisé par une grande énergie d'activation.

I-2.2- Les isothermes d'adsorption :

Une isotherme d'adsorption exprime la relation entre le taux de recouvrement d'une interface par l'espèce adsorbée et la concentration de l'espèce en solution [130,131].

Il existe plusieurs modèles d'isothermes d'adsorption dont trois modèles sont les plus couramment utilisés, Isotherme de Langmuir, Isotherme de Temkin et celle de Frumkin. Nous ferons une description succincte de ces isothermes en nous attachant à expliciter les conditions nécessaires à leur validité dans chacun des cas.

I-2.2.a- Isotherme de Langmuir :

Dans ce cas, on suppose que l'inhibiteur conduit à un recouvrement par une monocouche d'adsorption sur la surface recouverte θ et que la fraction non recouverte ($1 - \theta$) réagit avec l'acide comme s'il n'y avait pas d'inhibiteur.

Le rapport $(\theta / 1 - \theta)$ est lié à la concentration par l'équation de Langmuir.

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = A.C.\exp\left(-\frac{\Delta G_{ads}}{RT}\right) \quad (1)$$

où A est une constante indépendante de la température, C est la concentration de l'inhibiteur en solution et ΔG_{ads} , l'énergie libre d'adsorption.

Expérimentalement, la variation $\text{Log}(\theta/1-\theta)$ en fonction de $\text{Log} C$ est une droite de pente égale à l'unité.

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 [132].

I-2.2.b- Isotherme de Temkin :

L'énergie libre d'adsorption de l'adsorbat est une fonction linéaire de θ : les constantes de vitesse sont fonction de θ . Il y a attraction ou répulsion entre espèces adsorbées. L'équation de l'isotherme est :

$$bC_{inh} = \frac{\exp(a\theta) - 1}{1 - \exp[-a(1-\theta)]} \quad (2)$$

ou b : constante d'équilibre d'adsorption; θ : taux de recouvrement de la surface par l'inhibiteur ($0 < \theta < 1$); C_i concentration de l'inhibiteur et a une constante d'interaction entre particules adsorbées.

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

I-2.2.c- Isotherme de Frumkin :

Ce type d'isotherme peut être exprimé par la relation :

$$(\theta / 1 - \theta) \exp(-f\theta) = K.C \quad (3)$$

Où K est la constante d'équilibre de la réaction d'adsorption, C est la concentration en produit adsorbé et f est un paramètre relié à la variation de l'énergie libre d'adsorption avec θ . L'allure de la courbe θ en fonction de $\text{Log}C$ a la forme d'un « S ».

Ce type d'isotherme dépend des interactions moléculaires dans la couche d'adsorption et le degré d'hétérogénéité de la surface. La constante K est reliée à l'énergie d'adsorption par la relation suivante :

$$K = \frac{1}{55.5} \exp\left(-\frac{\Delta G_{ads}^{\circ}}{RT}\right) \quad (4)$$

Il apparaît donc que l'isotherme de Frumkin peut être considérée comme le cas général, dont les isothermes de Langmuir (quand $f=0$) et Temkin (quand $f \gg 0$) sont des cas particuliers.

I-3- Relation entre la structure moléculaire des inhibiteurs et efficacité inhibitrice :

Parmi les inhibiteurs pour solutions acides, on trouve un grand nombre de substances organiques différentes, notamment des molécules aromatiques et des macromolécules à

chaînes linéaires ou branchées [133-152]. Ils s'adsorbent sur les sites actifs de la surface métallique, sans altérer le mécanisme des réactions électrochimiques partielles. Ils bloquent les sites et réduisent la vitesse de la corrosion cathodique, anodique ou mixte en relation avec le pourcentage des sites actifs recouverts par l'inhibiteur. Leur efficacité dépend, entre autre, de leur structure moléculaire et de leur concentration.

D'autres paramètres structuraux peuvent influencer l'efficacité des inhibiteurs, nous retiendrons essentiellement :

- * L'aire moléculaire projetée sur la surface métallique. Cette projection dépend des différentes possibilités d'arrangement des ions organiques ou des molécules à l'interface métal/solution [153,154].

- * Le poids moléculaire des composés impliqués, pris à des concentrations égales. Un accroissement de la longueur de la chaîne hydrocarbonée des amines, nitriles [155] ou mercaptans [156] peut entraîner une augmentation de l'efficacité inhibitrice. Ce résultat est attribué à l'effet inductif des groupements méthyle.

- * La configuration moléculaire qui a été clairement mise en évidence avec des composés tels que les sulfides [157] et les amines aliphatiques [158]. Des auteurs considèrent que la présence des composés inhibiteurs réduit la surface du métal électrochimiquement réactionnel [159 - 160].

- * 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.

La synergie est obtenue par des composés possédant plusieurs groupements fonctionnels : c'est l'effet de la synergie intramoléculaire [161].

Plusieurs travaux ont été réalisés afin de corréler l'effet des substituants à l'efficacité d'inhibition des molécules à base de pyridine [162], d'aniline [163], d'amines aliphatiques [163], d'acide benzoïque [164], de sulfides [165], de thiophène [166], de semicarbazides [167]. Généralement, la substitution d'un hydrogène par un élément donneur d'électrons augmente la densité électronique au niveau du groupement fonctionnel et favorise la chimisorption. Il en résulte donc une meilleure efficacité inhibitrice.

Hackerman et al [168-169], dans leurs travaux sur les imines cycliques, ont montré que l'augmentation de l'angle de la liaison C-N-C avec le nombre de carbones, conduit à une meilleure disponibilité des électrons libres sur l'azote. Ce résultat explique la remarquable efficacité inhibitrice de l'imine cyclique à 9 atomes de carbone.

Quand le recouvrement de la surface augmente, différentes interactions latérales entre les espèces adsorbées peuvent se développer. De telles interactions peuvent influencer l'efficacité inhibitrice. Ainsi, dans le cas des molécules contenant de longues chaînes hydrocarbonées, les interactions de Van der Waals entre le substrat et l'électrolyte, conduisent souvent à une forte adsorption, donc une augmentation d'inhibition, cette situation a été confirmée par Hoar et Khera [170].

D'après l'examen de la littérature, les composés à base de thiophène ont été largement étudiés comme inhibiteur de corrosion dans les solutions d'acide sulfurique et chlorhydrique à différentes concentrations [166,171-174]. Yurt et al [175] ont étudié l'action de quelques composés contenant du thiophène sur la corrosion d'un acier au carbone dans le milieu acide chlorhydrique de 0.1M, les mesures électrochimiques stationnaires et transitoires indiquent que les composés étudiés agissent essentiellement comme l'inhibiteur anodique, la variation de l'efficacité inhibitrice dépend principalement du type de la nature des substituants actuels dans la molécule d'inhibiteur et l'adsorption suit le modèle de Temkin, l'effet de la température permet de déterminer les valeurs de l'énergie d'activation, enthalpies d'activation et entropies d'activation. De même, Malak et al [176] ont étudié l'effet de thiophène sur la corrosion du fer en H_2SO_4 par des mesures de capacité de polarisation de double-couche, aucun changement de mécanisme n'a été observé par l'addition de thiophène, mais une diminution significative du taux d'évolution d'hydrogène a été observée, les résultats prouvent que le thiophène est adsorbé sur la surface de fer selon l'isotherme de Temkin. Benabdellah et al [177] ont étudié le pouvoir inhibiteur d'un nouveau composé : triphenyltin 2-thiophene carboxylate en milieu H_3PO_4 2M. Les mesures stationnaires indiquent que le composé étudié agit essentiellement comme l'inhibiteur cathodique.

Plusieurs travaux ont été faits sur l'inhibition de la corrosion du fer et des aciers par des dérivées de pyridine et pyrazole. Plusieurs types de pyridine ont été étudiés par Aouniti et al [178] comme inhibiteurs de la corrosion de fer en milieu chlorhydrique. Le caractère inhibiteur de ces composés dépend aussi bien de la concentration que de la composition chimique de l'inhibiteur. Grigorev [179,180] admit que l'adsorption de la molécule de pyridine en milieu acide se fait à travers la forme protonnée de la molécule. L'adsorption de la pyridine sous sa forme cationique sur la surface du métal est de type physique.

L'inhibition de la corrosion du fer et d'acier en milieu acide par des composés pyrazoliques a fait l'objet de plusieurs travaux réalisés dans notre laboratoire. Ainsi, Hammouti et al [181] ont étudié le pouvoir inhibiteur d'une série de nouveaux composés pyrazoliques en milieu HCl 0.3M. Les mesures stationnaires indiquent que les composés étudiés agissent

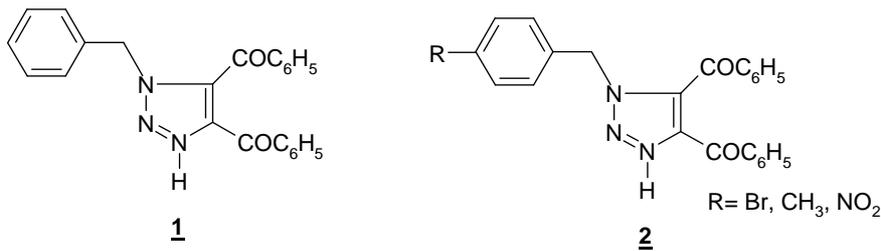
essentiellement comme l'inhibiteur cathodique sans modification du mécanisme de réduction du proton H^+ . D'autre part, Aouniti et al [182] ont mis en évidence la capacité de nouveaux dérivés pyrazoliques à limiter l'attaque du fer dans le milieu HCl. Ils ont montré que l'introduction des substituants tels que $-OH$, $-COOH$, $-CO_2CH_3$ et $-Cl$ sur le cycle pyrazolique augmente l'efficacité inhibitrice. De même, Benabdellah et al [183] ont étudié par gravimétrie et par des méthodes électrochimiques stationnaires et transitoires l'effet de certains composés bipyrazoliques vis-à-vis de la corrosion de l'acier doux en milieu HCl 1M. Chetouani et al [184] ont étudié le pouvoir inhibiteur d'une série de nouveaux composés tripyrazoliques en milieu HCl 1M. Les mesures électrochimiques stationnaires indiquent que le *N, N, N*-tris [(3,5-diméthyl-1H-pyrazol-1-yl) méthyl] amine agit essentiellement comme l'inhibiteur mixte sans modification du mécanisme de réduction du proton H^+ .

Plusieurs travaux ont été faits sur l'inhibition de la corrosion du fer en milieux acides par les pyridazines. Ces études ont été faites pour montrer la corrélation entre structure-efficacité inhibitrice. Sotelo et al [185] ont montré que le 5-Alkylidène-6-phenyl-(2H)-pyridazi-3-one qui possède des groupements (COOR, COMe) sur le fragment Alkylidène fait augmenter l'inhibition de la corrosion du fer en milieu acide. McIntyre et al [186] ont observé que le pyridazine 38 MAPK, qui possède des formes isomères dues à la position du groupe aryle et l'hétéroaryle relative à l'atome d'azote dans la deuxième position du pyridazine, est un excellent inhibiteur, dans des travaux très récents. Ainsi, Bouklah et al [187] ont étudié l'inhibition par quelques composés nouvellement synthétisés de pyridazine vis-à-vis de la corrosion du fer pur dans la solution de H_2SO_4 (0.5M). Ils ont prouvé que la présence de l'atome du chlore en position ortho augmente l'efficacité d'inhibition.

D'une part, Elkadi et al [188] ont étudié l'influence du 3,6-bis (2-méthoxyphenyl)-1,2-dihydro-1, 2, 4,5-tétrazine sur la corrosion de l'acier en milieu acide par la perte de poids, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Une meilleure efficacité inhibitrice a été trouvée en milieu chlorhydrique molaire. Les courbes de polarisation montrent qu'il agit comme inhibiteur mixte dans HCl 1M et en tant qu'inhibiteur cathodique dans H_2SO_4 (0.5M). Ils ont constaté que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation du coefficient d'adsorption et l'efficacité est indépendante de la température.

D'autre part, Stupnisek et al [189] ont étudié l'effet des divers pyrroles substitués sur la corrosion de fer en milieu acide en utilisant des méthodes électrochimiques. Une corrélation entre la structure moléculaire et l'efficacité inhibitrice a montré que l'efficacité des pyrroles est influencée par le type de la position de groupes fonctionnels. Ainsi, le *N*-aryl-pyrrole contenant du fluor en position ortho s'est avéré le meilleur inhibiteur.

Plusieurs travaux ont été faits sur l'inhibition de la corrosion du fer en milieux acides par les triazoles. Abdennabi et all [190] ont étudié l'effet du 1-benzyl-1H-4,5-dibenzoyl-1,2,3-triazole (1) sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique 1%. Une efficacité inhibitrice de l'ordre de 95% a été obtenue pour l'inhibiteur étudié. Les mêmes auteurs ont également étudiés l'effet de la substitution de la position para du groupement benzyle dans le composé (2). L'efficacité inhibitrice obtenue évolue selon l'ordre suivant : $H > Br > CH_3 > NO_2$.



L'effet du 3,5-bis (2-thienyl)-4-amino-1,2,4-triazole sur la corrosion de l'acier dans les solutions HCl 1M et H₂SO₄ 0.5M a été étudié par Bentiss et all[146] en utilisant la perte de poids et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Ce composé est fortement adsorbé sur la surface métallique et considéré comme une substance non toxique.

Ajmal et all [191] ont étudié l'efficacité inhibitrice du 2-hydrazino-6-méthyl-benzothiazole sur la corrosion de l'acier dans les solutions HCl 1M et H₂SO₄ 0.5M par les courbes de polarisation la spectroscopie d'impédance électrochimique. Ce composé a montré des efficacités inhibitrices supérieures à 90% en milieu HCl 1M. Les résultats obtenus indiquent que ce composé est un inhibiteur de type mixte en milieu H₂SO₄ 0.5M et il s'agit comme inhibiteur cathodique en milieu HCl 1M.

Plusieurs travaux ont été faits pour tester des substances naturelles [192-201] comme inhibiteurs de corrosion pour différents métaux et dans divers milieux, au sein de notre laboratoire, nous nous sommes intéressés aux huiles essentielles [202-207], pour réduire la vitesse de corrosion de l'acier dans divers acides.

Les molécules organiques utilisés 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 -NH₂ (amine) ; -OH (hydroxyle) ; -PO₃²⁻ (méta phosphate) [208]. La molécule se lie à la surface par son groupe fonctionnel, alors que sa partie non polaire, bloque partiellement la surface active (**Figure 8**).

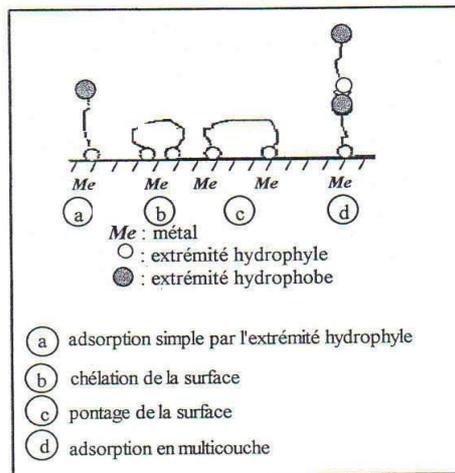


Figure 8: Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.

Bibliographie:

- [1] M.Fontana, corrosion engineering, 3rd edition, Mc Graw Hill International Edition, New York, (1987)556.
- [2] J.L.Crolet, Interfaces et Surfaces en Métallurgie, Trans. Tech. Publications ;Suisse, (1975).
- [3] J.L.Crolet, Revue de l'institut Français du pétrole, 34 (1979) 929.
- [4] J.Philibert, A.Vegnes, Y. Bréchet, P.Combrade, Métallurgie, Masson, Paris, (1998).
- [5] M.Pourbaix ; Atlas d'équilibre électrochimique ; Edition Masson (1967).
- [6] H.H.Uhlig ; Corrosion and corrosion control ; J.Wiley and Sons ; 2nd edition ; N.Y.(1971).
- [7] G. Poirier; Cours post-universitaire C.E.L.C.C.; Eléments sur la théorie des eaux-agressivité et corrosivité. Paris.
- [8] J.Crousier ; C.Antonione ; Y. Massiani and J.P. Croussier. ; Materials Chemistry 07 (1982) 587.
- [9] K.F.Bonhoeffer, W.Jena, J.Electrochem.55 (1951)151.
- [10] K.F.Bonhoeffer, K.E.Heusler, J. Physik. Chem., 8 (1956) 390.
- [11] K.F.Bonhoeffer, K.E.Heusler, J. Electrochem.61 (1957) 122.
- [12] K.E.Heusler, J. Electrochem.62 (1958) 582.
- [13] J.O'M.Bockris, D.Drazic, A.R.Despic, Electrochim.Acta, 4 (1961) 325.
- [14] F.Hibbert, Y. Miyoshi, G.Eichkorn, W.J.Lorenz, J. Electrochem.Soc., 118 (1971) 1919.
- [15] G. Eichkorn, W.J.Lorenz, L.Albert, H.Fisher, Electrochim. Acta, 13 (1968) 183.
- [16] H.Rosswag, G. Eichkorn, W.J.Lorenz, Werkst. Korros, 25 (1974) 86.
- [17] B. Bzchet, I.Eppelboin, M. Keddam, J. Electroanal. Chem, 76 (1977) 129.
- [18] G.Bech-Nielsen, M. Mogensen, J.C. Reeve, Werkst. Korros, 31 (1980) 340.
- [19] H. Schweickert, W.J.Lorenz, H. Friedburg, J. Electrochem.Soc., 127 (1980) 1693.
- [20] G.Bech-Nielsen, Electrochim.Acta, 21 (1976) 627.
- [21] A.A. Elmigy, D. Geana, W.J.Lorenz, Electrochim.Acta, 20 (1975) 273.
- [22] J. Besson, L. Karakaya, P. Lorbeer, W.J.Lorenz, Electrochim.Acta, 22 (1977) 1147.
- [23] I.Eppelboin, M. Keddam, O.R. Mattos, H. Takenouti, Corros. Sci, 128 (1981) 257.
- [24] M. Keddam, O.R. Mattos, H. Takenouti, J. Electrochem.Soc., 128 (1981) 257.
- [25] O.E.Barca, O.R. Mattos, Electrochim.Acta, 35 (1990) 1601.
- [26] P.Lorbeer, W.J.Lorenz, Electrochim.Acta, 25 (1980) 375.
- [27] W.J.Lorenz, G. Eichkorn, C. Meter, Corros. Sci, 7 (1967) 359.
- [28] T. Murakawa, T.Kato, S.Nagura, N.Hacherman, Corros. Sci, 7 (1967) 359.
- [29] J.Paggeti, these de docteur es sciences-physiques, Paris (1970).

- [30] K.J.Vetter « Electrochemical kinetics, Theoretical and experimental aspects», Academic Press New York (1967).
- [31] J.O'M.Bockris, D.F.A.Koch, J. Physic. Chem, 65 (1961) 1941.
- [32] J.O'M.Bockris, A.K.N.Reddy, "Modern Electrochemistry" Plenum. Press. New York 2 (1970).
- [33] J.O'M.Bockris, , D.Drazic, Electrochim.Acta, 7 (1962) 293.
- [34] E.G.Dafft, K.Bohnenkamp, H.J.Engell, Corros. Sci, 19 (1979) 591.
- [35] A.Saraby-Reintjes, Electrochim.Acta, 30 (1985) 30.
- [36] T.Mayoka, M.Enyo, Electrochim.Acta, 24 (1979) 997.
- [37] B.E. Conway, L.Bai, D.F.Tessier, J. Electrochem. Chem, 161 (1984) 39.
- [38] A.Caprani, I.Eppelboin, Ph . Morel, H. Takenouti, Proc. 4th Eur.Symp. Corr. Inh.P.517 Ferrara Italy (1975).
- [39] B.La veissiere, G.L.Philippart, G.Pagetti, Electrochem. Chem, 36 (1991) 615.
- [40] E.J.Kelly, J. Electrochem.Soc., 112 (1965) 124.
- [41] T. Murakawa, T.Kato, S.Nagura, N.Hacherman, Corros. Sci, 7 (1967) 657.
- [42] A.Atkinson, A.Marshall, Corros. Sci, 18 (1978) 427.
- [43] E.Mc Cafferty and N.Hacherman, J. Electrochem. Soc, 119 (1972) 999.
- [44] R.J.Chin et K.Nobe, J. Electrochem. Soc, 119 (1972) 1457.
- [45] H.C.Kuo et K.Nobe, J. Electrochem. Soc, 125 (1978) 853.
- [46] M.Morgensen, G.Bech-Nielsen et E.Maahn, Electrochim.Acta, 25 (1980) 919.
- [47] I.E.Ammar, Corros. Sci, 17 (1977) 583.
- [48] M.Bartos et N.Hacherman, J. Electrochem. Soc, 139 (1992) 3428.
- [49] A. Weisstuch, D.A.Carter et C.C. Nathan Material performance, 10 (1971) 11.
- [50] NACE Glossary of Corrosion Terms, Mater. Protection., 4 (1965) 79.
- [51] G. Trabanelli, et F. Zucci, Eurocorr'87, Karlsruhe, Dechema, (1987) 533.
- [52] E.E.F.El-Sherbini, Corros.Sci. 48 (2006) 1093.
- [53] I.L.Rozenfeld, Corrosion Inhibitors, McGraw-Hill, (1981).
- [54] C.C.Nathan, Corrosion Inhibitors, NACE, Houston, (1973).
- [55] M.Koudela, J.Sanchez, J.Augustinsky, J. Electrochem. Soc, 129 (1982) 1186.
- [56] G.H.Nancollas, Corrosion, 39, 3 (1983) 77.
- [57] R. Agrawal, T.K.G.Namboodhiri, Corros.Sci. 30 (1990) 37.
- [58] M. Elazhar, B.Mernari, M. Traisnel, F. Bentiss, M. Lagrenée, Corros.Sci.43 (2001) 2229.
- [59] X.L.Cheng, H.Y.Ma, S.H.chem, R.Yu, X.chem, Z.M.Yao, Corros.Sci.41(1999) 321.

- [60] M.A.Quraishi, M.A.Wajid Khan, M. Ajmal, S. Muralidharan, S. Venkatakrishnaiyer, Brit. Corros. J. 32 (1997) 72.
- [61] A.E.Stoyanova, E.I. Sokolova et S.N. Raicheva, Corros.Sci., 39 (1997)1595.
- [62] A.A.Aksut et A.N. Onal, Corros. S., 39 (1997) 161.
- [63]T.Yingchu, Z. Quanzhong, C. zhimang, Z. Wenli et C.Sinong, Wuhan univ.J. Nat.Sci.,1 (1996) 244.
- [64] E. Stuprisok-lisac et Z. Ademovie, Proceedings of the 18Th European symposium on corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara (Italy), N.S.Sezsuppl. 5, 1(1995) 257.
- [65] P. Kutej, J.vosta, J. Pancir et N.Hackerman, J. Electrochem. Soc.,142 (1995) 829.
- [66] B. Szeptycka, Proceedings of the 8 the European symposium on corrosion Inhibitors. Ann. Univ. Ferrara (Italy), N.S. Sez Suppl. 5. 2 (1995) 737.
- [67] S.Rengamani, S.Muralidharan, M.Kulandainathan et S.Venkatakrishna, J.Appl. Electrochem. 4(1994) 355.
- [68] N.Hajjaji, I.Rico, A.Srhiri, A.Lattes, M.Soufiaoui et A.Benbachir, corrosion (Houston), 49 (1993) 326.
- [69] A.Rauscher, G.Kutsan et Z.Lukas, Corros. Sci., 35(1993)1429.
- [70] M.Bartos et N.Hackerman, J.Electrochem. Soc., 139 (1992) 3428.
- [71] E.Stupnisek-Lisac, M.Metikos-Hokovic, D.Lencic, J.Vorkapic-Furac et K.Berkovic, corrosion (Nace), 48 (1992) 924.
- [72] M.Inara, N.Saito, N.Nishihara et K.Aramaki. Corros. Sci., 33 (1992) 389.
- [73] A.Frignani, M.Tassinari, L.Mészáros et G.Trabeneli. Corros. Sci., 32(1991) 903.
- [74] J.O'M. Bockris et B.Yang, J.Electrochem. Soc.,138 (1991) 2237.
- [75] N.Saito, N.Nishihara et K.Aramaki, Corros.Sci.,32(1991) 577.
- [76] J.O'M. Bockris et B.Yang.Electrochem, Acta, 36 (1991) 1333.
- [77] A.S.Fouda, S.S. El Kaabi et A.K.Mohamed, Anti-corrosion, 8 (1989) 9.
- [78] K.Aramaki ; T.Mochzuki et N.Nishihara, J.Electrochem. Soc., 135 (1988) 2427.
- [79] K.C.Pillai et R.Narayan, Corros. Sci., 23 (1983) 151.
- [80] B.Donnely, T.C.Downie, R.Grzeskowlak, H.R.Hamburg et D.Short, Corros. Sci., 118 (1978) 109.
- [81] S.Kertit, B.Hammouti, Appl. Surf, Sci. 93 (1995) 59.
- [82] F.Bentiss, M.Traisnel, M.Lagrenée, Corros. Sci. 42 (2000) 127.
- [83] M.A.Quraishi, S.Ahmed, M.Q.Ansari, Brit. Corros. J. 32 (1997) 297.
- [84] A.A.El-Meligi, S.Turgoose, A.A.Ismail, S.H.Sanad, Brit. Corros.J.35 (2000) 75.

- [85] A.Frigani, L.Tommesani, G.Brunoro, C.Montricelli, M.Fogagnols, *Corros. Sci.* 41(1999) 1205.
- [86] F.Zucchi, G.Trabenelli, M.Fonsati, *Corros. Sci.*38 (1996)2019.
- [87] S.Kertit, B.Hammouti, M.Taleb, M.Brighli, *Bull.Electrochem.* 13 (1997)241.
- [88] O.R. Khalifa, I.A. Abdul Hamid, S.M. Mokhtar, A.A. Kassab, *Asian J. Chem.* 5 (1993) 749.
- [89] Y. Abed, B. Hammouti, F. Touhami, A. Aouniti, S. Kertit, A. Mansri, K. El Kacimi, *Bull. Electrochem.* 17 (2001) 105.
- [90] Y. Abed, Z. Arrar, B. Hammouti, A. Aouniti, S. Kertit, A. Mansri, *J. Chim. Phys.* 96 (1999) 1347.
- [91] Y. Abed, Z. Arrar, B. Hammouti, M. Taleb, S. Kertit, A. Mansri, *Anti-corr. Meth. and Mat.* 48 (2001) 304.
- [92] H. Okahara, R. Ueda, M. Kozai, Y. Matsuda, Y. Kera, M. Kamata, *Hyomen Gijutsu* 46 (1995) 851.
- [93] H. Okahara, M. Kozai, Y. Matsuda, *Hyomen Gijutsu* 45 (1994) 1164.
- [94] B.M. Abo El Khair, S.M. Abdelwahab, M. Mabrouk El Sayed, *Surf. Coat. Tech.* 27 (1986) 317.
- [95] G. Banerjee et S. N. Malhotra, *Corrosion (Nace)*, 48 (1992) 10.
- [96] G. Schmitt et K. Bedbur, *Werkst. Korros.*, 36(1985) 273.
- [97] G. Schmitt, *Br. Corros. J.*, 19 (1984)165.
- [98] M. S. Abdel Aal, A. A. Abdel Wahab et A. El Saied, *Corrosion (Nace)*, 37 (1981) 557.
- [99] R. L. Leroy, *Corrosion (Nace)*, 34 (1978) 98.
- [100] J. Vosta, J. Eliasek et P. Khozek, *Corrosion (Nace)*, 32(1976) 183.
- [101] J. Vosta et J. Eliasek, *Corros. Sci.*, 11(1971) 223.
- [102] W. J. Lorenz, *Z. Phys. Chim.*, 65 (1970) 244.
- [103] L. I. Antorpov, *Corros. Sci.*, 7 (1967) 807.
- [104] P. F. Cox, R. L. Every et O. L. Riggs, *Corrosion (Nace)*, 20 (1964) 299t.
- [105] N. Hackerman, *Corrosion (Nace)*, 18 (1962) 332.
- [106] L. Olen, J. R. Riggs et R. L. Every, *Corrosion (Nace)*, 18 (1962) 262.
- [107] E. Blongren et J. O'M. Bockris, *J. Phys. Chem.*, 63 (1959) 1475.
- [108] H. Kaescher et N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.*, 105 (1958) 191.

- [109] G. Schmitt et K. Bedbur, Proceedings of the 9th International Congress on Metallic Corrosion, Toronto, Canada, 1(1984) 112.
- [110] C. Robert, J. Ayers et N. Hackerman, J. Electrochem. Soc., 110 (1963) 507.
- [111] L.I.Antropov, protection of metals , 13 (1977), 323.
- [112] K.Benchekroun, Thèse troisième cycle, Univ. Rabat, (1985).
- [113] R.Agrawal et T.K.G.Namboodhini J. Appl. Electrochem. 22 (1992) 383.
- [114] a. A.Aouiniti, Thèse troisième cycle, univ.Oujda, (1995).
b. A.Aouiniti, B.Hammouti, M.Brighli, S.Kertit, F.Berhili, S.Elkadiri et A. Ramdani, J.Chim. Phys., 93 (1996) 1262.
- [115] W.Machu, 1st European Symposium on corrosion Inhibitors, Ann. Univ.Ferrara, Italy, (1960)183.
- [116] J.Benrd, A. Michel, J.Philibert, J.Talbort, Métallurgie générale, Masson Editeur, (1969).
- [117]G.Trabenelli, corrosion mechanisms, F.Mansfeld editor Marcel Dekker, New York, (1987), 119.
- [118] F.H. Alhajjar and F.M. Alkha'rafi Corros. Sci., 28 (1988) 163.
- [119] K. Aramaki, T. Kiuchi, T. Sumiyoshi et H. Nishihara, Corros. Sci., 32 (1991) 593.
- [120] Z.A. Iofa, V. Batrkov et C. Ngokba, Electrochim. Acta., 09 (1964) 1645.
- [121] R. Driver et R. J. Meakins, J. Br. Corros., 9 (1974) 233.
- [122] S. Kertit, Thèse d'état Kenitra, (1993), Maroc.
- [123] J.O'M. Bockris et D.A.D. Swinkels, J. Electrochem. Soc., 111 (1965) 736.
- [124] L.I.Antropov,Corros.Sci.,7(1967)607.
- [125] R.Driver et R.J.Meakins, J.Br. Corros., 9 (1974) 233.
- [126] V.Jovancievic, Boyang et JO'M, Bockris, J.Electrochem. Soc., 125 (1988) 94.
- [127] K. Aramaki et H. Nishihara, 6th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ.FerraraItaly,(1985)67.
- [128] K. Aramaki, 5th European Symposium on Corrosion. Inhibitors, Ferrara Italy, (1980) 267.
- [129] E. McCafferty, Corrosion Control by Coatings, H. Leidheiser editor, Science Press, Princeton, N.J., (1979) 279.
- [130] A.G.BARD et L.R.Faulkner, Electrochimie, Edition Masson, (1983) 578.
- [131] Z.GALIS, Fundamentals of electrochemical Analysis, Ellis Horwood limited. New York. (1976).
- [132] D. Landolt, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, 1st Edn, Alden Press, Oxford.

(1993) 495.

- [133] B.Sathianandhan, K.Ralahrishnan et N.Subramyan, *Br.Corros.J.*,5(1970) 270.
- [134] F.Zucchi, G.Trabanelli et G.Brunoro, *Corros. Sci.*, 33 (1992) 1135.
- [135] J.Uhrea et K.Aramaki, *J.Electrochem.Soc.*, 138 (1991) 3245.
- [136] J.O'M.Bockris et B.Yang, *J.Electrochem.Soc.*, 138 (1991) 2237.
- [137] G.Banerjee et S.N.Malhotra, *Corrosion*, 48 (1992) 10.
- [138] G.Schmitt, *Br.Corros.J.*,19 (1984) 165.
- [139] G.Lewis, *Corros.Sci.*, 22 (1982) 579.
- [140] S.Rengamani, T.Vasudavan et S.V.K.Iyer, *Ind. J. Technol.*, 31 (1993) 519.
- [141] A.B. Tadros et B.A.Abdenaby, *J.Electroanal. Chem.*, 246 (1988) 433.
- [142] R.J.Chin et K.Nobe, *J.Electrochem.Soc.*, 118 (1971) 545.
- [143] R.Agrawal et T.K.G.Namboodhiri, *J. Appl. Electrochem.*, 22 (1972) 383.
- [144] N.Elkadar et K.Nobe, *Corrosion.*, 32 (1976) 128.
- [145] B.Mernari, H.Elattari, M.Traisnel, F.Bentiss et M.Lagrenée, *Corros. Sci.*, 40 (1998) 391.
- [146] F.Bentiss, M.Lagrenée, M.Traisnel et J.C.Hornez, *Corros. Sci.*, 41 (1999) 789.
- [147] G.Xue et J.Ding, *Appl. Surf. Sci.*, 40 (1990) 327.
- [148] D.Chadwick et T.Hashemi, *Corros. Sci.*, 20 (1978) 88.
- [149] C.Tornkvist, D.Thiery, J.Bergam, B.Liedberg et C.Leygraf, *J. Electrochem.Soc.*, 136 (1989) 58.
- [150] G.Xue, J.Ding, P.Lu et J.Dong, *J.Phys. Chem.*, 95 (1991) 7380.
- [151] R.Walker, *Corrosion*, 31 (1975) 97.
- [152] C.Oneal et R.N.Borger, *Mater. Perform.*, 15 (1976) 9.
- [153] A. Frignani, C. Monticelli, G. Brunoro et G. Trabanelli **6th** European Symposium on Corrosion Inhibitors, *Ann. Univ. Ferrara Italy*, (1985) 1519.
- [154] A.G. Gadallal, M.W. Badawy, H.H. Rehan et M.M. Abou Romia *J. Appi. Electrochem.*, 19(1989) 928.
- [155] V. Carrasiti, F. Zucchi and G. Trabanelli 3th European Symposium on Corrosion Inhibitors,*Ann.Univ.FerraraItaly*,(1970)525.
- [156] G. Trabanelli, F. Zucchi, G. Gullini et V. Carassiti, *Werkstoffe Und Korrosion.*, 20(1968) 407.
- [157] F. Zucchi, G. Trabenilli et G. Gullini, *Electrochemica Metallorm.*, 3, (1968) 407.
- [158] M. Dupart et F. Dabosi, **5th** European Symposium on Corrosion Inhibitors, *Ann. Univ. Ferrara Italy*, (1985) 81.
- [159] W.J.Lorenz, F.Mansfeld, 6th Eur. Symp. Corr. Inh. P23. *Ferrara Italy*, (1985).
- [160] G.Trabanilli, V.Carrassiti, *Mechanism and Phenomenology of organic Tnhibitors in “ Advance in Corrosion Sciences and Tecchnology”* Ed.M.G. Plenum Press. New York.

- [161] F.B.Growcock et V.R.Lopp, *Corros. Sci.*, 28(1988)397.
- [162] F.H. Donahue et K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.* 112 (1965) 886.
- [163] J.Vosta and J.Elisek, et D.Knizek, *Corrosion*, 32(1976) 183.
- [164] A.Akimaya et K.Nobe, *J.Electrochem. Soc.*, 117(1970) 999.
- [165] H. Brand, M. Fisher et K. Schwabe, *Corros. Sci.* 10 (1970) 631.
- [166] Z.Szklarska-Smialowska et M.Kaminski, *Corros. Sci.* 13(1973) 1.
- [167] B.G.Ateya, *J.Electroanal chem.* 76 (1977) 191.
- [168] N. Hackerman, *Chimie et industrie, génie chimique*, 103 (1970) 532.
- [169] K. Aramaki et N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.*, 116 (1969) 568.
- [170] T.P. Hoar et R.P Khera, 1 *European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Ann. Univ. Ferrara Italy, (1960) 73.
- [171] A.A.Samarkandy, A.O.Al-Oubi, R.M.Khalil, A.A.Abdel Fattah, *Bull. Electrochem.*, 17 (2001) 111.
- [172] B.Mernani, L.El Kadi, S.Kertit, *Bull. Electrochem.*, 17 (2001) 115.
- [173] S.Elayyoubi, E.B.Maarouf, H.Oudda, B.Hammouti, *Bull. Electrochem.*, 18 (2002) 45.
- [174] A.Ouchrif, A.Yahyi, B.Hammouti, A.Dafali, M.Benkaddour, A.Ettouhami, *Bull. Electrochem.*, 19 (2003) 455.
- [175] A.Yurt, A.Balaban, S.Ustun Kandemir, G.Bereket, B.Erk, *Mater. Chem. Phys.*, 85 (2004) 420.
- [176] Malak M. Abou-Romia, Mohamed M.Hefny, *J.Electroanal. Chem.*, 136 (1982) 339.
- [177] M. Benabdellah, A. Aouniti, A. Dafali, B. Hammouti, M. Benkaddour, A. Yahyi and A. Ettouhami, *Appl. Surf. Sci.*, 252 (2006) 8341-8347.
- [178] A.Aouniti, B.Hammouti, S.Kertit, M.Brighli, *Bull. Electrochem.*, 14 (1998) 193.
- [179] V.P.Grigo'ev, V.V.Kuznetsov, *Zashch, Metal*, 4 (1968) 203.
- [180] V.P.Grigo'ev, V.V.Kuznetsov, V.V.Ekilik, O.E.Shelepin, *Zr.Prihl.Khim*, 42 (1969) 804.
- [181] B.Hammouti, R.Salghi, S.Kerrtit, *J.Electrochem. Soc.*, 47 (1998)31.
- [182] A.Aouniti, B.Hammouti, M.Brighli, S.Kertit, F.Berhili, S.Elkadiri,A.Ramdani, *J. Chim.Phys.*, 93 (1996) 1262.
- [183] M. Benabdellah, R. Touzani, A. Aouniti, A. Dafali, S. El Kadiri, B. Hammouti and M. Benkaddour, *Mater.Chem.Phys.*, 105 (2007) 373-379.
- [184] A. Chetouani, M. Daoudi, B. Hammouti, T. Ben Hadda and M. Benkaddour, *Corros. Sci.*, 48 (2006) 2987-2997.
- [185] E.Sotelo, N.Fraiz, M.Yanez, R.Liverton, E.Cano, E.Ravina, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 12 (2002) 1575.

- [186] C.Mcintyre, G.Ponticello, J.Liverton, S.O'Keefe, E. O'neill, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 12 (2002) 689.
- [187] M. Bouklah, N. Benchat, B. Hammouti, A. Aouniti and S. Kertit, *Mater. Letters.*, 60 (2006) 1901-1905.
- [188] L.Elkadi, B.Mernari, M.Traisnel, F.Bentiss et M.Lagrenée, *Corros. Sci.*, 42 (2000)703.
- [189] E.Stupnisek-Lisac, M.Metikos-Hukovic, D.Lenticic, J.Vorkapic-Furac et K.Berkovic, *Corrosion*, 48 (1992) 924.
- [190] A.M.S.Abdennanbi, A.I.Abdulhadi et S.T.Abu-orabi, *Corros. Sci.*, 38 (1996) 1791.
- [191] M.Ajmal, A.S.Mideen et M.A.Quraishi, *Corros. Sci.*, 36 (1994) 79.
- [192] E.Kalman, *Corros. Prevent. Control* 1 (1990) 745.
- [193] M.A.Qurashi, I.H.Farooqi, P.A.Saini, *Corrosion* 55 (1999) 493.
- [194] A.Y. El-Etre, M.Abdallah, Z.E.El-Tantawy, *Corros. Sci.*, 47 (2005) 385.
- [195] Emeka, E.Oguzie, *Mater. Chem. Phys.*, 99 (2006) 441.
- [196] A.M.Abdel-Gaber, B.A.Abd-El-Nabey, I.M.Sidahmed, A.M.El-Zayady, M.Saadawy, *Corros.Sci.*, 48 (2006) 2765.
- [197] A.Y. El-Etre, *Corros. Sci.*, 40 (1998)1845.
- [198] A.Y. El-Etre, *Corros. Sci.*, 43 (2001) 1031.
- [199] A.Y. El-Etre, M.Abdallah, *Corros. Sci.*, 42 (2000) 738.
- [200] A.Y. El-Etre, *Corros. Sci.*, 45 (2003) 2485.
- [201] A.Y. El-Etre, *Appl.Surf. Sci.*, 252 (2006) 852.
- [202] M.Benabdellah, M.Benkaddour, B.Hammouti, M.Bendahhou, A.Aouniti, *Appl. Surf. Sci.*, 252 (2006) 6212.
- [203] M.Bendahhou, M. Benabdallah, B.Hammouti, *Pigm. Resin. Technol.* 35 (2006) 95.
- [204] A.Bouyanzer, B.Hammouti, *Pigm. Resin. Technol.* 33 (2004)287.
- [205] E.Chaieb, A.Bouyanzer, B.Hammouti, M.Benkaddour, M.Berrabah. *Trans. Of the SAEST.* 39 (2004) 58.
- [206] E.Chaieb, A.Bouyanzer, B.Hammouti, M.Benkaddour, *Appl. Surf. Sci.*, 13 (2005)199.
- [207] A.Bouyanzer, B.Hammouti, L.Majidi, *Mater. Letters.*, 60 (2006) 2840.
- [208] S.Kertit, Thèse d'état Univ. Kenitra, (1993), Maroc.