

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

**MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DE MENTOURI-CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE**

N° d'ordre:

Série:

Mémoire

Présentée pour obtenir le diplôme de

Magister

En chimie analytique et physique

INTITULE

**ETUDE DU POUVOIR INHIBITEUR DES AMINES SUR LA
CORROSION D'UN ACIER EN MILIEU ACIDE**

Option : Electrochimie

Par

SAID Mohamed-el-hadi

Soutenue publiquement le 17 / 06 / 2009

Devant le jury :

Mr A. Haouam	professeur	Université de Constantine	Président
Mr A. Chibani	professeur	Université de Constantine	Rapporteur
M^{lle} S. Ghizellaoui	MC	Université de Constantine	Examinatrice
Mr C. Mouats	professeur	Université de Constantine	Examineur



À ma mère et mon père

À toute ma famille

À tous mes collègues et amis.

À tous ceux qui me sont chers

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé dans le laboratoire de chimie Moléculaire, du contrôle de l'environnement et de Mesure physicochimiques de l'université Mentouri de Constantine sous la direction de Monsieur le Professeur A. Chibani. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour la confiance qu'il m'a accordé en m'accueillant dans son équipe et pour toutes les connaissances que j'ai acquises à ses cotés.

Je remercie vivement Monsieur A Haouam, Professeur à l'université Mentouri de Constantine, qui me fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire.

Qu'il me soit permis d'adresser mes remerciements à Monsieur C. Mouats, Professeur à l'université Mentouri de Constantine, qui a aimablement accepté de siéger à ce jury.

Je remercie également Mademoiselle S. Ghizellauoi, Maître de conférence à l'université Mentouri de Constantine, qui a aimablement aussi accepté de siéger à ce jury.

Ce travail n'aurait pu avancer sans l'aide précieuse de M^{elle} M. Boulkroune, qu'elle trouve ici le témoignage de ma sincère gratitude.

Mes remerciements s'adressent également à toutes les personnes qui m'ont aidée au sien du département de chimie et l'unité de recherche de chimie.

Je ne saurais oublier tous mes aimes ainsi que tous les membres du laboratoire dont l'aide et l'amitié m'ont été un grand soutien moral au cours de ce travail.

Enfin je ne saurais assez exprimer ma sincère gratitude à l'égard de tous les membres de ma famille qui m'ont apporté leur aide et leurs encouragements durant la réalisation de ce travail.

Sommaire

INTRODUCTION	7
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	
1. Corrosion et protection	11
2. Les inhibiteurs de corrosion	11
2.1. Historique	11
2.2. Définition	12
2.3. Propriétés	12
2.4. Utilisations industrielles courantes	12
2.5. Les classes d'inhibiteurs	13
2.5.1. Nature de l'inhibiteur.....	14
2.5.1.1. Les inhibiteurs organiques.....	14
2.5.1.2. Les inhibiteurs minéraux	14
2.5.2. Mécanisme d'action électrochimique.....	14
2.5.3. Mécanismes d'action interfaciale.....	15
2.5.3.1. Adsorption des molécules inhibitrices a la surface métallique.....	16
2.5.3.2. Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat	18
3. Comportement des inhibiteurs dans des milieux acides	18
3.1. Liaison électrostatique.....	18
❖ Charge de la surface.....	19
❖ Charge de l'inhibiteur.....	19
3.2. Liaison chimique.....	20
3.2.1. Influence de la structure de la molécule.....	20
3.2.2. Influence de la charge de surface.....	21
3.3. Liaison π	21
3.4. Complexes de surface.....	21
3.5. Liaison hydrogène.....	21
4. Inhibiteurs organiques de décapage.....	22
4.1. Conditions d'utilisation des inhibiteurs de décapage.....	22
4.2. Principaux inhibiteurs organiques de décapage.....	23
4.2.1. Composés organiques azotés.....	23
➤ Amines primaires (RNH ₂).....	23

➤ Amines secondaires (R ₁ R ₂ NH).....	24
➤ Amines tertiaires (R ₁ R ₂ R ₃ N).....	24
➤ Ammoniums quaternaires.....	24
➤ Hétérocycles azotés aromatiques.....	24
➤ Autres composés.....	24
4.2.2. Composés organiques soufrés.....	25
4.2.3. Composés organiques contenant de l'oxygène.....	26
➤ Alcools acétyléniques.....	26
➤ Acides carboxyliques et carboxylates.....	26
➤ Tannins.....	27
4.3. Des composés utilisés comme inhibiteur de corrosion d'acier en milieu	
Acide.....	27
5. Méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion.....	42
5.1. Mesure du potentiel de corrosion.....	42
5.2. Tracé des courbes stationnaires intensités-potentiel.....	42
5.3. Mesure de la résistance de polarisation par le tracé de la courbe	
I = f (E) au voisinage du potentiel de corrosion	43
5.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	43
5.5. La gravimétrie.....	43
6. Le Microscope Electronique à Balayage (MEB).....	44
7. Conclusion.....	44
REFERANCES BIBLIOGRAPHIQUES	45

PARTIE EXPERIMENTALE

1. Matériau et solution	50
2. Mesures gravimétriques	50
2.1. Essais de corrosion.....	50
2.2. Mesure de la vitesse de corrosion.....	50
3. Etude de corrosion de l'acier en milieu acide.....	51
3.1. L'effet de la nature de l'acide.....	51
3.2. L'effet de la concentration de l'acide.....	53
3.3. L'effet de la température.....	54
3.4. L'effet des sels	55
3.4.1. L'effet de NaCl.....	55

3.4.2. L'effet de Na ₂ SO ₄	56
3.4.3. L'effet de Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O	57
3.4.4. L'effet de NaNO ₃	58
3.4.5. L'effet de Na ₂ CrO ₄	58
4. Etude du pouvoir inhibiteurs des aminés sur la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M.....	59
4.1. L'effet de composés aminés sur la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M	59
4.2. L'effet de la concentration de l'inhibiteur	61
4.2.1. L'étude gravimétrique	61
4.2.2. Etude électrochimique.....	63
4.3. L'effet de la température	68
4.3. L'effet des sels sur les inhibiteurs de corrosion	75
4.3.1. L'effet de NaCl.....	75
4.3.2. L'effet de Na ₂ SO ₄	77
4.3.3. L'effet de Na ₃ PO ₄	80
4.3.4. L'effet de NaNO ₃	83
4.3.5. L'effet de Na ₂ CrO ₄	86
4.5. Isotherme d'adsorption	89
4.6. Mécanisme des inhibiteurs sur la corrosion	94
4.7. Conclusion	95
REFERANCES BIBLIOGRAPHIQUES	97
CONCLUSION GENERALE	99

introduction

Introduction

En matière de protection, les inhibiteurs constituent un moyen original pour lutter contre la corrosion. Un inhibiteur est un composé chimique que l'on ajoute, en faible quantité au milieu pour diminuer la vitesse de corrosion des matériaux. Il peut être destiné soit à une protection permanente de la pièce (l'installation requiert alors une attention scrupuleuse), soit à une protection provisoire (notamment lorsque la pièce est particulièrement sensible à la corrosion).

Les nouvelles directives européennes concernant les rejets industriels étant de plus en plus sévères en terme d'écologie, la mise au point d'inhibiteurs de corrosion éco-compatibles et biodégradables devient, de nos jours, un enjeu important. C'est en particulier pour cette raison mais également pour leurs propriétés inhibitrices remarquables que l'utilisation d'inhibiteurs organiques a été largement plébiscitée au cours de cette dernière décennie.

La demande grandissante de l'utilisation d'inhibiteurs incite de nombreuses entreprises à s'engager sur ce marché. Les performances recherchées de ces produits s'évaluent en termes de protection métallique et environnement. En 2001 à la demande de l'incubateur d'entreprise Créalys le LPI (Laboratoire de physico-chimie industrielle) a apporté son soutien scientifique au projet de la jeune entreprise « ASCOTEC », avec l'appui financier de la région Rhône-alpes. ASCOTEC est un entreprise spécialisée dans le domaine de la formulation, la production et la commercialisation de nouveaux inhibiteurs de corrosion destinés aux secteurs industriels suivants : Peintures et Revêtements, Huiles et Lubrifiants, Détergents, Encres, Bâtiment.

L'inhibiteur testé dans notre étude, est un composé amine.

Ce manuscrit est divisé en deux chapitres.

- Le premier chapitre est consacré à une présentation générale relative aux inhibiteurs de corrosion et plus particulièrement à une mise au point bibliographique sur les inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide, ainsi que les méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion, et finalement les méthodes d'analyse des inhibiteurs de corrosion.

- Nous présentons dans le second chapitre les conditions expérimentales, ainsi que l'étude des techniques des mesures gravimétrique et électrochimique, ainsi que les

influences de la concentration et de la température sur la corrosion de l'acier, l'étude de l'isotherme d'adsorption des inhibitrices études, le mécanisme d'adsorption, ainsi que l'effet de sel sur la corrosion, sans et avec ajout de l'inhibiteur.

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1. Corrosion et protection

Tout ce qui nous entoure est susceptible de se détériorer, lorsque l'attaque destructive s'effectue par des moyens physico-chimiques voire biologiques, il s'agit, de gonflement ou vieillissement du plastique, de pourriture du bois ou encore d'érosion du granit,... Par contre, lorsque la détérioration irréversible d'un métal a lieu par réaction chimique ou électrochimique avec son environnement, il s'agit de corrosion, pouvant être de différentes formes : uniforme, localisée,... Les propriétés des matériaux sont alors altérées.

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 (inhibiteurs de corrosion).

2. Les inhibiteurs de corrosion

2.1. Historique

Tout comme pour bien d'autres domaines, il est difficile de déterminer l'origine exacte de l'inhibition considérée comme une technologie à part. Néanmoins, il y a quelques décennies, il a été observé que le dépôt calcaire formé à l'intérieur des conduites transportant certaines eaux naturelles protégeait cette conduite ; plutôt que d'améliorer sans cesse la résistance à la corrosion des conduites en agissant directement sur ces dernières, il s'avère plus pratique d'ajuster les concentrations minérales des solutions transportées, qui sont à l'origine des dépôts calcaires << protecteurs >>. En 1945, on comptait moins de 30 papiers traitant de l'inhibition. Dans un article de 1948 [1], Waldrip se référait à un rapport datant de 1943 au sujet de sa discussion concernant la protection contre la corrosion des puits de pétrole. De nombreux articles concernant l'inhibition ont été rédigés durant la période allant de 1945 à 1954: ceux-ci traitaient entre autres de l'inhibition dans les domaines de l'aviation, des chaudières, des circuits de refroidissement, des moteurs diesel, des sels de déneigement, des raffineries de pétrole, des pétroliers.... Les articles publiés durant cette période témoignent d'un grand développement technologique en matière d'inhibition. Durant les quarante dernières années, un nombre croissant de résumés, d'articles et autres ouvrages évoquant ce sujet a été recensé : au total, en 1970, 647 articles traitant de l'inhibition sont dénombrés [2].

2.2. Définition

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle retenue par la National Association of Corrosion Engineers (NACE) est la suivante : un inhibiteur est « Une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration » [3].

2.3. Propriétés

Un inhibiteur de corrosion doit abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier. Il doit être non seulement stable en présence des autres constituants du milieu, mais également ne pas influencer sur la stabilité des espèces contenues dans ce milieu. Un inhibiteur est définitivement reconnu comme tel s'il est stable à la température d'utilisation et efficace à faible concentration. Il peut être utilisé en vue d'une protection permanente (surveillance primordiale du dispositif) ou plus couramment en vue d'une protection temporaire : durant une période où la pièce est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage,...) ou encore lorsque la pièce est soumise à des usinages très sévères comme : perçage, taraudage, forage, filetage...

2.3. Utilisations industrielles courantes

Bien que leur utilisation puisse être théoriquement envisagée dans la plupart des cas de corrosion (avec, comme principales limitations, un volume trop important du milieu corrosif ou l'impossibilité éventuelle d'y incorporer des additifs), les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application :

- le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, eaux de chaudières, etc.) ;
- l'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport ; à tous les stades de cette industrie, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations ;
- la protection temporaire des métaux, que ce soit pendant le décapage acide, le nettoyage des installations ou le stockage à l'atmosphère (inhibiteurs volatils,

incorporation aux huiles et graisses de protection temporaire) ou pour le traitement des huiles de coupe ;

- l'industrie des peintures sur métaux ou les inhibiteurs sont des additifs assurant la protection des métaux contre la corrosion.

2.4. Les classes d'inhibiteurs

Il existe plusieurs possibilités de classer les inhibiteurs, elles se distinguent les unes des autres de diverses manières (figure 1). Des classements simples peuvent être proposés [4]:

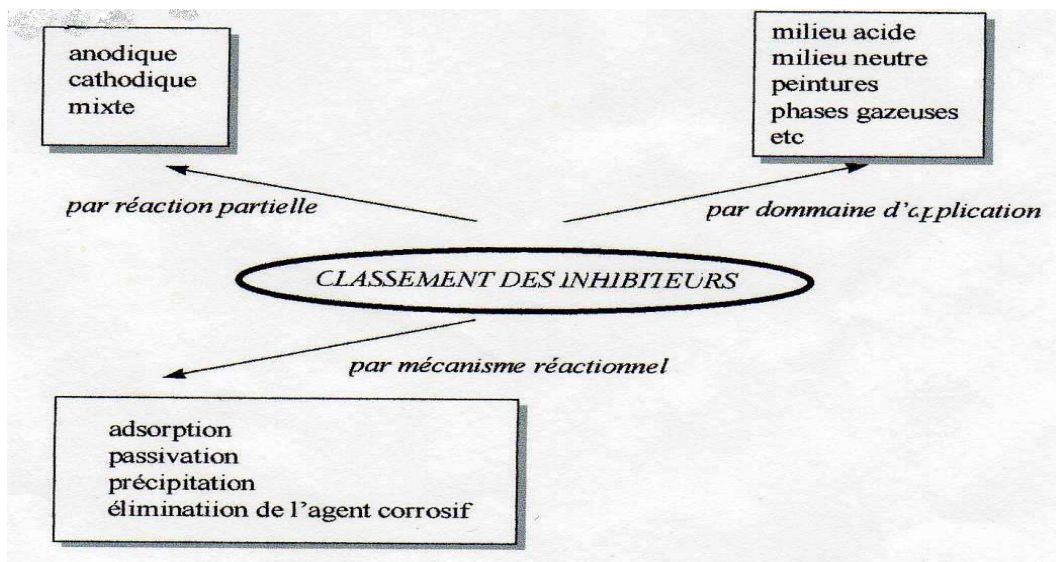


Figure 1. Classement des inhibiteurs de corrosion.

- soit à partir de la formulation 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).

2.4.1. Nature de l'inhibiteur

2.4.1.1. Les inhibiteurs organiques

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en terme d'inhibiteur de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celles d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [5]. Ils possèdent au moins un atome servant de centre actif pour leur fixation sur le métal tel que l'azote (amines, ammoniums quaternaires, amides, imidazolines, triazoles...), l'oxygène (alcools acétyléniques, carboxylates, oxadiazoles...), le soufre (dérivés de la thiourée, mercaptans, sulfoxydes, thiazoles...) ou le phosphore (phosphonates), l'une des limitations dans l'utilisation de ces produits peut être l'élévation de température, les molécules organiques étant souvent instables à chaud.

2.4.1.2. 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 se sont souvent leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les cations inhibiteurs 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, molybdates, phosphates, silicates,... [6-8]. 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. Dans ce cadre, Fouad BENTISS ont mis au point, en collaboration avec la Société Nouvelle des Couleurs Zinciques (SNCZ), un procédé de préparation de nouveaux complexes organiques de chrome III et d'autres cations (Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Sr^{2+} , Al^{2+} , Zr^{2+} , Fe^{2+}) efficaces contre la corrosion et non toxiques [9].

2.4.2. Mécanisme d'action électrochimique

Il n'existe pas de mode d'action unique des inhibiteurs de corrosion. Un même composé aura d'ailleurs souvent un mécanisme d'action qui sera fonction du système de corrosion (métal + solution) en présence duquel il se trouvera. Dans la classification relative au

mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes (figure 1). L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide), voir (figure 2) [10].

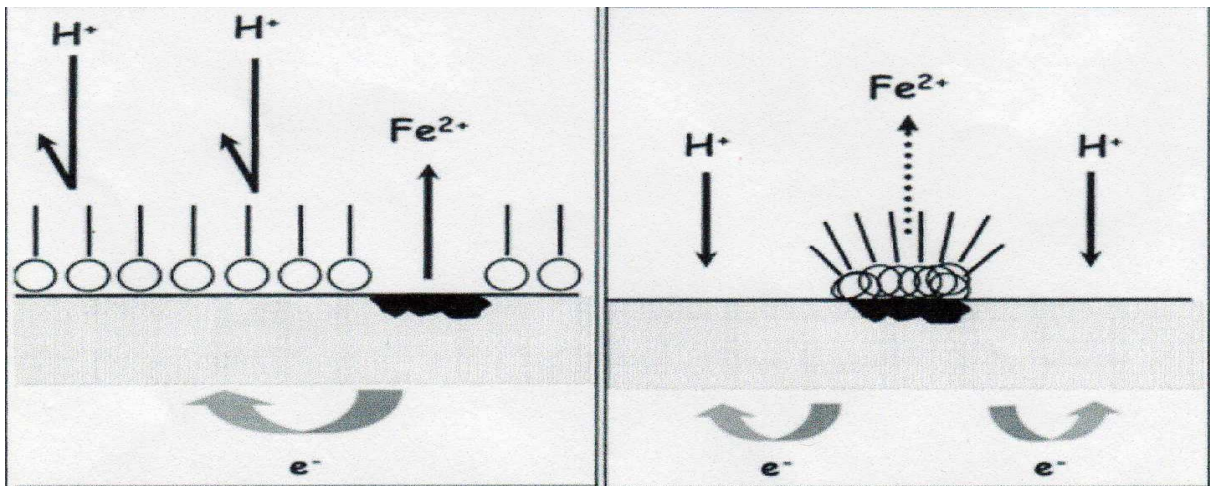


Figure 2 : Formation des couches barrières **a)** cathodiques et **b)** anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.

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 quantité d'inhibiteur est insuffisante pour restaurer le film, la partie exposée se corrode en piqûre profonde. En matière de corrosion localisée, la corrosion par piqûre est une forme particulièrement insidieuse : l'attaque se limite à des trous, très localisés et pouvant progresser très rapidement en profondeur tout en conservant le reste de la surface indemne.

2.4.3. Mécanismes d'action interfaciale

C'est le troisième mode de classement des inhibiteurs, qui différencie ceux-ci à partir de leur mode de fixation sur la surface métallique. Les inhibiteurs d'adsorption, c'est-à-dire ceux qui agissent en formant des films de molécules adsorbées à la surface du métal, sont plutôt utilisés en milieu acide, alors que les inhibiteurs formant des films tridimensionnels de produits de réaction sont spécifiques des milieux neutres ou alcalins. Il existe certes des

exceptions à ces règles de comportement et par exemple, certaines molécules organiques agissent par simple adsorption à la surface du métal (amines filmant pour la protection de l'acier [11]) en milieu aqueux de pH neutre.

2.4.3.1. Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique

L'adsorption est un phénomène de surface car toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant atomes et molécules se trouvant à proximité. Deux types d'adsorption peuvent être distingués : la physisorption et la chimisorption.

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

- les forces de dispersion (de type Van der Waals) toujours présentes, ne sont pas assez énergétiques pour assurer à l'inhibiteur une fixation suffisante à la surface du métal.
- les liaisons hydrogènes dues aux groupements hydroxyle ou amine,
- les forces polaires, résultant de la présence de champs électriques (forces électrostatiques).

Il faut naturellement que l'inhibiteur porte lui-même une charge globale : ion positif, ion négatif, ou molécule dipolaire. La force de l'adsorption électrostatique sera fonction de la différence entre les charges portées par l'inhibiteur d'une part et par la surface métallique d'autre part (q_{Me}). Cette dernière est elle-même fonction de la différence entre le potentiel de corrosion du métal (E_{corr}) et son potentiel de charge nulle dans le milieu corrosif considéré (E_{zc}).

La chimisorption est un mécanisme plus fréquent que le mécanisme de physisorption et conduit à une efficacité de l'inhibiteur plus importante, elle consiste, au contraire, en la mise en commun d'électrons entre la partie polaire de la molécule et la surface métallique, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques bien plus stables car basées sur des énergies de liaison plus importantes. Les électrons proviennent en grande majorité des doublés non liants des molécules inhibitrices possédant des hétéroatomes tels que O, N, S, P,... (Tous ces atomes se distinguant des autres de par leur électronégativité). L'adsorption

chimique s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées ; la chimisorption est souvent un mécanisme irréversible.

Tableau 1. Comparaison liaison physique - liaison chimique

Adsorption physique	Adsorption chimique
Force électrostatique	Liaison de coordination (recouvrement des charges ou transfert des charges entre métal et molécule).
Il n'y a pas contact direct inhibiteur-métal : une couche intermédiaire de molécules d'eau reste présente.	Il y a contact direct inhibiteur-surface métallique.
L'énergie d'activation du processus est faible. Le processus est pratiquement indépendant de la température.	L'énergie d'activation du processus est élevée et le processus est en principe favorisé par une élévation de température.
L'adsorption ne dépend pas de la nature du métal, seulement de la charge portée par le métal.	L'adsorption dépend de la nature du métal. Elle est favorisée par un métal ayant des orbitales électroniques vacantes et de faible énergie (métaux de transition).

Le tableau 1 met en évidence les différences essentielles entre les deux types d'adsorption [12]. La meilleure efficacité généralement constatée pour les inhibiteurs chimisorbes provient essentiellement de l'énergie d'adsorption plus élevée, donc d'une molécule plus fortement fixée sur la surface métallique. Un inconvénient de cette fixation plus solide de la molécule doit être mentionné au plan de l'utilisation pratique de ce moyen de protection : il est plus difficile d'éliminer le film adsorbé que dans le cas d'un inhibiteur physisorbe, ce

qui peut être un inconvénient si la surface ainsi protégée doit être ultérieurement soumise à un traitement superficiel (dépôt métallique en particulier).

2.4.3.2. Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat

Cette forme d'inhibition, appelée également inhibition « d'interphase » traduit la formation d'un film tridimensionnel entre le substrat corrodé et les molécules d'inhibiteur [13-19]. Les inhibiteurs d'interphase ne se contentent ainsi pas d'être adsorbés aux interfaces métal/oxyde et oxyde/électrolyte, mais sont également incorporés dans les couches barrières (en formant des complexes par exemple) ; ainsi ces molécules inhibitrices d'interphase conduisent à des réseaux homogènes et denses présentant de fait une faible porosité et une bonne stabilité.

3. Comportement des inhibiteurs dans des milieux acides

Dans ce type de milieu, la surface de nombreux métaux peut être considérée comme exempte de toute couche protectrice (oxyde, hydroxyde). Cependant, il ne faut pas oublier qu'elle peut être recouverte plus ou moins uniformément d'hydrogène atomique adsorbé, et, au cours du temps, de couches de produits de corrosion insolubles dans le milieu acide considéré. Les mécanismes décrits ci-après négligent le plus souvent la présence de toute couche superficielle préexistante [16,17]. Dans les milieux acides, les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés sont des molécules de type organique. Ces inhibiteurs agissent d'abord par adsorption à la surface des métaux avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer la vitesse.

La liaison entre l'espèce adsorbée et la surface métallique peut être essentiellement de deux types : électrostatique ou chimique. Il faut ajouter la possibilité de la formation possible de complexes de coordination de surface.

3.1. Liaison électrostatique

Les caractéristiques d'une telle liaison vont dépendre de la charge de la surface et de celle de l'inhibiteur.

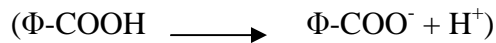
❖ Charge de la surface:

Elle est directement liée au potentiel de charge nulle du métal (E_{zc}) : à ce potentiel, il n'y a pas de double couche ionique à la surface du métal, la charge de celui-ci est nulle, et l'attraction coulombienne n'existe pas. La charge, positive ou négative, portée par un métal, est d'autant plus importante que l'on s'éloigne de E_{zc} vers des potentiels respectivement positifs ou négatifs [18].

La connaissance de E_{zc} doit donc permettre de prédire à la fois la nature des ions adsorbables, suivant leur charge, et la force de liaison inhibiteur-surface, qui doit être, dans certaines limites, fonction de la quantité $E_{corr} - E_{zc}$, ou E_{corr} est le potentiel de corrosion (à l'abandon) du métal considéré en l'absence d'inhibiteur.

❖ Charge de l'inhibiteur:

L'inhibiteur peut exister sous forme moléculaire ou sous forme ionique dans le milieu corrosif. La forme ionique peut résulter de la dissociation de la molécule :



Ou de sa protonation



L'adsorption électrostatique des molécules non dissociées dépend de leur polarisabilité (moment dipolaire), une molécule non polaire ne pouvant s'adsorber électrostatiquement.

L'adsorption d'ions (en général des anions) sur une surface métallique, modifie la charge de celle-ci et peut faciliter l'adsorption d'ions inhibiteurs (en général des cations). Ce mécanisme explique certains phénomènes de synergie observés lorsque plusieurs inhibiteurs sont utilisés conjointement. Ainsi, l'adsorption d'ions Cl^- facilite celle d'ammoniums quaternaires [6].

Une caractéristique importante de l'adsorption électrostatique est sa «quasi-réversibilité». Un inhibiteur agissant de cette façon pourra toujours être désorbé par élévation de température, lavage énergique de la surface, etc.

3.2. Liaison chimique

Une telle liaison s'effectue par l'intermédiaire d'un centre actif de la molécule d'inhibiteur. Ce centre se comportera par exemple comme un donneur d'électrons vis-à-vis d'un atome métallique de la surface (doublet électronique libre sur l'atome d'azote) [19]. Le paramètre important est alors la densité électronique autour du centre qui peut contribuer à renforcer l'effet donneur d'électrons de ce centre actif (exemple de l'atome d'azote), donc renforcer la liaison de covalence entre atome donneur et atome métallique. Pour la même raison, on explique que les amines cycliques sont en règle générale de meilleurs inhibiteurs que les amines aliphatiques. Les principaux centres actifs sont les atomes N, S, P, O.

3.2.1. Influence de la structure de la molécule

La relation entre la nature des substituants sur un composé organique et l'efficacité inhibitrice des molécules obtenues a fait l'objet de nombreux travaux, dont les résultats ne sont pas toujours en accord. Quelques relations entre propriétés physiques des molécules et pouvoir inhibiteur ont tout de même pu être établies :

- les constantes de Hammett et de Taft, utilisées dans le cas de la chimie organique en solution, peuvent parfois être reliées à l'efficacité inhibitrice d'une substance organique [20,21];
- un facteur d'hydrophobicité peut être attribué à une molécule organique et contribue à l'effet d'inhibition ;
- enfin, parfois relie la force d'interaction entre centre actif de la molécule inhibitrice et atome (ou ion) métallique de surface en utilisant le concept développé pour les interactions entre molécules par Pearson: concept HSAB (hard and soft acids and bases) de bases (B) et d'acides (A) durs (D) ou mous (M). Le métal, suivant son degré d'oxydation, se comporte comme l'un des réactifs (BD, BM, AD ou AM) et donnera des interactions plus fortes avec les espèces conjuguées (AM \leftrightarrow BM ou AD \leftrightarrow BD).

3.2.2. Influence de la charge de surface

Au contraire de ce qui a été dit dans le cas des espèces organiques chargées électriquement, l'efficacité de l'adsorption des molécules organiques neutres tend à être maximale au voisinage du potentiel de charge nulle :

- la mouillabilité de la surface est minimale à ce potentiel ;
- lorsque la double couche ionique existe, les molécules organiques inhibitrices se trouvent déplacées par les molécules d'eau du solvant, de forte constante diélectrique, attirées par le champ électrique.

3.3. Liaison π

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). (Exemple : amines aromatiques, qui se trouvent en solution sous forme RNH_3 (R : noyau aromatique)).

3.4. Complexes de surface

Les complexes de surface se forment à partir de composés organiques bi ou trifonctionnels (diamines, diphosphines, amino-alcools), les différents centres actifs (atomes d'azote, de phosphore, d'oxygène...) s'adsorbant avec cyclisation de la molécule sur un ou plusieurs atomes métalliques de la surface (chélation ou pontage) [22,23].

3.5. Liaison hydrogène

Une liaison hydrogène peut contribuer à l'adsorption d'une molécule d'inhibiteur sur une surface métallique recouverte d'une couche d'oxyde. Ce mécanisme est donc à envisager en milieu pas trop acide.

4. Inhibiteurs organiques de décapage

Les inhibiteurs de décapage et de nettoyage sont utilisés à chaque fois que la préparation de la surface métallique passe par l'élimination de couches de produits de corrosion, en particulier d'oxydes, par dissolution en milieu acide concentré. L'utilisation d'inhibiteurs s'explique par le souci de réduire au maximum la perte en métal pendant la dissolution des oxydes [6, 24,25]. D'une manière générale, les inhibiteurs utilisés en milieu acide sont des composés organiques. Une quantité considérable de ces composés a été étudiée, pour l'essentiel dans le cas du traitement du fer et de l'acier ordinaire [26], et de nombreux produits peuvent être considérés comme raisonnablement efficaces, même si quelques-uns seulement sont utilisés à des fins commerciales.

4.1. Conditions d'utilisation des inhibiteurs de décapage

Le choix d'un inhibiteur ou d'une formulation inhibitrice dépend d'abord de la nature du matériau métallique à traiter et de l'acide utilisé pour le traitement, ainsi que des conditions dans lesquelles cet acide fonctionne (température, vitesse d'écoulement...).

A côté de leurs propriétés protectrices intrinsèques, les inhibiteurs de décapage ou de nettoyage acide des matériaux métalliques doivent vérifier un certain nombre de critères [29]:

- Ils doivent protéger le métal contre la pénétration de l'hydrogène conduisant à sa fragilisation,
- ils doivent rester efficaces en présence de quantités croissantes de produits de la dissolution du métal et de ses oxydes dans l'acide : dans le cas du décapage par l'acide sulfurique par exemple, le sulfate ferreux qui s'accumule lors du traitement peut accroître la vitesse de dissolution du métal de manière importante (jusqu'à 70% d'augmentation). Les produits de corrosion, lorsqu'ils sont insolubles peuvent également entraîner l'inhibiteur par précipitation, et en diminuer la concentration efficace dans la solution de décapage. Il est alors souhaitable que l'inhibiteur reste efficace à faible concentration, c'est-à-dire que le rapport efficacité/concentration soit grand,
- outre des propriétés purement inhibitrices de la corrosion, un inhibiteur devrait assurer une bonne mouillabilité à la surface et avoir les propriétés d'un agent

moussant. Ces deux propriétés n'étant généralement pas assurées de manière satisfaisante par l'inhibiteur, il est de pratique courante d'ajouter un agent mouillant à la formulation.

4.2. Principaux inhibiteurs organiques de décapage

Il existe de très nombreux composés organiques susceptibles d'être utilisés comme inhibiteurs. A partir d'une molécule « mère » possédant une certaine efficacité, il est toujours possible de synthétiser des composés de plus en plus complexes dans le but soit d'améliorer l'efficacité inhibitrice ou encore certaines propriétés physiques (solubilité en milieu aqueux ou non aqueux, pouvoir mouillant, température d'ébullition...), soit de rendre l'analyse de la formulation inhibitrice plus difficile.

Les inhibiteurs en milieu acide exigent un groupe polaire par lequel la molécule peut s'attacher à la surface métallique, ceux-ci incluent les groupes organiques (N, amine, S et OH). La taille, l'orientation et la forme de la molécule sont des paramètres déterminants dans l'inhibition de la corrosion [28,29]. Comme il a été vu précédemment, les composés organiques susceptibles de fonctionner comme inhibiteurs de corrosion contiennent, en principe, un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal : N, S, O, P [30].

4.2.1. Composés organiques azotés

Les principaux composés azotés, des molécules organiques contenant un ou plusieurs atomes d'azote, sont particulièrement utilisés pour éviter la dissolution de l'acier en milieu acide chlorhydrique. On peut citer :

➤ Amines primaires (RNH₂)

Les amines primaires utilisées pour le décapage acide des métaux sont de nature très diverse :

- Alkyl amines (avec des squelettes à 10-12 carbones) [11];
- Arylamines (aniline et ses dérivés nitres, chlorés, etc.) [31];
- Diamines (avec des squelettes 6 à 12 carbones) [32].

➤ **Amines secondaires ($R_1 R_2 NH$)**

Dans cette classe, les amines éthoxylées, saturées ou insaturées, sont plus particulièrement utilisées ($R_1 = C_{10}$ à C_{22} et $R_2 = H$ (CH_2-CH_2-O) $_n$).

➤ **Amines tertiaires ($R_1 R_2 R_3 N$)**

La plus connue est l'hexaméthylénetétramine $(CH_2)_6N_4$, dont les produits de réaction avec HCl (chlorodiméthyléther) ont cependant des propriétés cancérogènes.

➤ **Ammoniums quaternaires**

Il s'agit en général de dérivés halogénés de sels d'ammonium : $(R_1 R_2 R_3 R_4 N)^+ (X)^-$.

➤ **Hétérocycles azotés aromatiques**

Ce sont des composés dérivés de la pyridine et de la quinoléine. Ils sont utilisés sous forme de sels du type N^+RA^- . La série des triazoles est également d'une utilisation très courante dans le domaine de l'inhibition de l'acier, du cuivre et de ses alliages. Le benzotriazole ($C_6 N_3 H_5$) est le prototype des inhibiteurs de ce type. Il est universellement utilisé pour la protection des matériaux à base de cuivre. Une molécule de structure très voisine, le tolyltriazole ($C_7 N_3 H_8$), peut lui être préférée dans certains cas. L'utilisation principale de ces produits concerne les milieux aqueux naturels, même s'ils présentent une certaine efficacité en milieu acide. La famille des hétérocycles sera développée d'avantage dans le paragraphe 4.3.

➤ **Autres composés**

Les autres fonctions azotées ayant des propriétés inhibitrices vis-à-vis des métaux utilisés en milieu acide sont les oximes ($R_1 R_2 C=N-OH$ par exemple) [33], les nitriles ($RC=N$) [34], les composés nitrés (RNO_2). Enfin, il faut citer des composés mixtes résultant de la condensation d'une amine et d'autres fonctions organiques :

- Bases de Mannich : amine primaire + aldéhyde + cétone [26];
- Amines alkynoxyméthylées : amine primaire + aldéhyde + alcool acétylénique [26].

4.2.2. Composés organiques soufrés

Machu a recommandé l'utilisation de composés contenant du soufre pour inhiber la corrosion en milieu sulfurique et de composés contenant de l'azote en milieu chlorhydrique [35]. L'utilisation de composés contenant des atomes de soufre dans l'inhibition de la corrosion en milieu sulfurique a montré une meilleure efficacité inhibitrice, qui est de l'ordre de 90% pour des concentrations égales à 10^{-3} M [36,37].

Selon Every et Riggs, un composé contenant de l'azote et du soufre serait meilleur qu'un composé contenant seulement de l'azote ou du soufre [38].

Généralement, les composés soufrés sont d'une utilisation moins courante que les précédents, quoiqu'ils puissent être largement aussi efficaces, notamment à température élevée. L'inconvénient majeur résultant de l'emploi des composés soufrés en milieu acide est le risque de décomposition avec formation de sulfure d'hydrogène favorisant la pénétration d'hydrogène et la fragilisation des aciers en particulier. Presque toutes les molécules inhibitrices contenant du soufre s'adsorbent chimiquement plutôt que physiquement : on constate que lorsque la température du milieu corrosif s'élève, le taux de recouvrement par l'inhibiteur augmente, dans la limite de stabilité du composé. Les domaines d'utilisation de ce type de composés sont les mêmes que pour les composés azotés : décapage des métaux, industrie pétrolière. Les produits les plus connus sont les dérivés de la thiourée ($H_2 N-CS-NH_2$) [26]. Sont également utilisés :

- Les mercaptans (RSR') [39];
- Les composés sulfonium ($RR'R''S$) [40];
- Les sulfoxydes ($RR'SO$) [41];
- Les thiocyanates ($RSCN$) [42];
- Les thiazoles (C_3H_3Ns) [43].

L'addition de formaldéhyde est classique dans le but de minimiser les risques de pénétration de l'hydrogène [27]. Il faut faire une place particulière au mercaptobenzothiazole (C_6S_2NH), qui, au même titre que le benzotriazole et, plus récemment, le tolyltriazole, est couramment utilisé pour la protection du cuivre et de ses

alliages en milieu aqueux. Le choix de l'un plutôt que de l'autre de ces trois composés (auquel il faudrait ajouter le benzimidazole), est fonction de critères de prix d'achat et de stabilité vis-à-vis de certains biocides (chlore et dérivés chlorés).

4.2.3. Composés organiques contenant de l'oxygène

Les composés organiques où l'oxygène est le centre actif responsable des propriétés inhibitrices sont peu nombreux au regard des composés azotés ou soufrés cités précédemment. Quelques cas particuliers doivent cependant être remarqués étant donné leur importance.

➤ Alcools acétyléniques

Les alcools acétyléniques, parmi lesquels l'alcool propargylique, le butynediol 1-4, le 1-octyne-3-ol sont les plus utilisés [44-47]; sont plus efficaces en milieu HCl qu'en milieu H₂SO₄. Ces inhibiteurs restent efficaces à haute température par suite de la formation de films de polymères, catalysée par le fer. Ici encore, des anions halogénures (I⁻, Cl⁻) peuvent jouer un rôle favorable dans l'efficacité des alcools acétyléniques, surtout en milieu sulfurique [45].

➤ Acides carboxyliques et carboxylates

Le plus simple et le mieux connu de ce type d'inhibiteurs est le benzoate de sodium C₆H₅-COONa, utilisé depuis des décennies et dont l'efficacité vis-à-vis de la corrosion des métaux comme le fer [48] et, dans une moindre mesure, le cuivre et l'aluminium [49]. Enfin, il ne présente pas de toxicité apparente. Un certain nombre de carboxylates à plus longue chaîne, dérivés d'acides dicarboxyliques, sont également de bons inhibiteurs de la corrosion des aciers au carbone [50], à condition que leur pKa soit supérieur à 4. C'est le cas pour l'anion sébaçates [(C₂H₃)₈-(COO⁻)₂] qui entre dans certaines formulations inhibitrices de la corrosion par l'eau de systèmes caloporteurs et protège bien l'acier et la fonte. Le cinnamate de sodium, également utilisé, présente l'avantage supplémentaire d'être efficace vis-à-vis de la corrosion du zinc, ce qui vaut d'être signalé, étant donné le peu de produits efficaces sur ce métal [51].

➤ Tannins

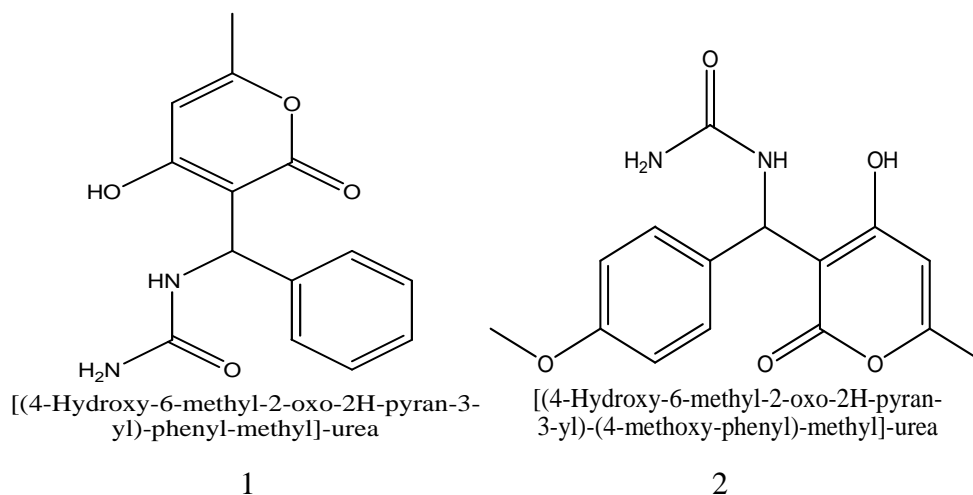
Les tannins, composés polyphénoliques, dérivés de l'acide tannique, possèdent des propriétés inhibitrices des métaux ferreux, et probablement de l'aluminium et du cuivre en milieu neutre [52,53]. Ils agissent en absorbant l'oxygène et en formant des complexes à la surface des métaux : avec le fer trivalent, l'acide tannique forme un complexe bleu-noir insoluble. L'utilisation des tannins comme inhibiteurs de la corrosion ne doit pas être confondue avec l'utilisation de l'acide tannique comme stabilisateur de la rouille, souvent mélangé à l'acide phosphorique qui agit comme convertisseur [27].

4.3 Des composés utilisés comme inhibiteur de corrosion d'acier en milieu acide

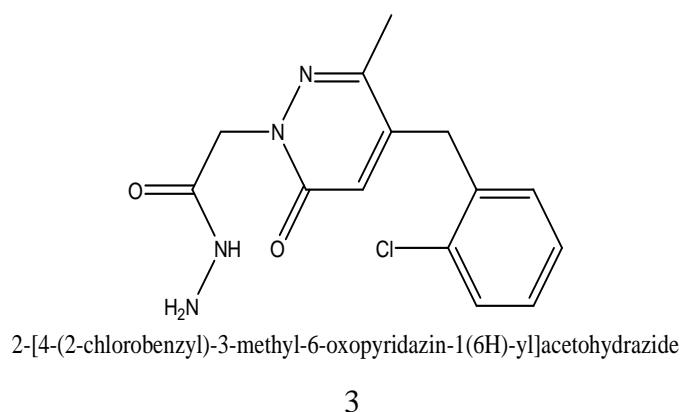
Un nombre important d'articles, de revues, d'autres ouvrages ont évoqué l'utilisation des composés comme inhibiteurs de corrosion des métaux en milieu acide. Parmi les travaux les plus synthétiques, nous citerons la revue publiée par Schmitt en 1984 ((application of inhibitors for acide media)) [26].

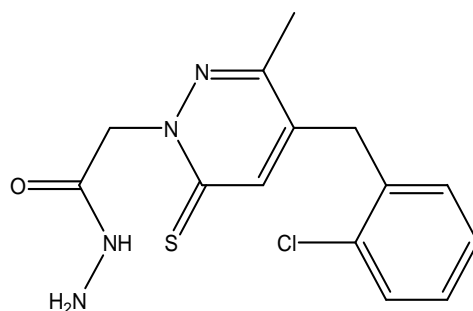
Ainsi, nous allons décrire d'une façon succincte des travaux récents, traitant particulièrement, le domaine de la protection du fer et de l'acier contre la corrosion acide en utilisant des composés.

L'influence de [(4-Hydroxy-6-méthyl-2-oxo-2H-pyran-3-yl)-phenyl-méthyl]-urea (HPU1) et [(4-Hydroxy-6-méthyl-2-oxo-2H-pyran-3-yl)-(4-méthoxy-phenyl)-méthyl]-urea (HPU2) sur la corrosion de l'acier en milieu H_3PO_4 30%. L'étude a été effectuée par les techniques électrochimiques (les courbes de polarisation et spectroscopie d'impédance). L'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur (10^{-7} à 10^{-3} M). Les mesures de polarisation indiquent que ces inhibiteurs agissent essentiellement comme de type d'inhibiteur mixte (cathodique et anodique). On le constate que HPU2 est le meilleur inhibiteur, pour atteindre une valeur de 90% à 10^{-3} M. Khadîdja HNINI [54]



L'influence de 2-[4-(2chlorobenzyl-3-méthyl-6 oxopyridazin-1(6H)-yl)] acetohydrazide (P1) et 2-[4-(2chlorobenzyl-3-méthyl-6 thiooxopyridazin-1(6H)-yl)] acetohydrazide (P2) sur la corrosion de l'acier en milieu H_2SO_4 0.5M. L'étude a été effectuée par la technique de la perte de poids et les techniques électrochimiques (les courbes de polarisation). L'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur (2.5×10^{-5} à 2.5×10^{-4} M). Les mesures de polarisation indiquent que ces inhibiteurs agissent essentiellement comme de type d'inhibiteur cathodique. On le constate que P2 est le meilleur inhibiteur, pour atteindre une valeur de 90% à 10^{-3} M. L'adsorption de P2 sur la surface de l'acier obéit à l'isotherme Temkin. L'effet de température indique que l'efficacité inhibitrice diminue avec augmentation de la température dans la gamme 298 à 343°K. M. Bouklaha [55].

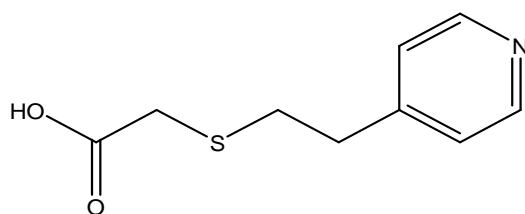




2-[4-(2-chlorobenzyl)-3-methyl-6-thioxopyridazin-1(6H)-yl]acetohydrazide

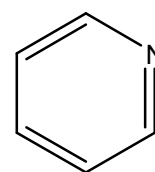
4

L'influence de [(acide 2-pyridin-4-ylethyl) thio] acétique (P1) et pyridine (P2) sur la corrosion de l'acier en milieu H_2SO_4 0.5M. L'étude a été effectuée par la technique de la perte de poids et les techniques électrochimiques (les courbes de polarisation et spectroscopie d'impédance électrochimique). L'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur dans la gamme de (10^{-4} à 5×10^{-3} M). Les mesures de polarisation indiquent que ces inhibiteurs agissent essentiellement comme de type d'inhibiteur cathodique. On le constate que P2 est le meilleur inhibiteur, pour atteindre une valeur de 82% à 5×10^{-3} M. L'adsorption de P1 sur la surface de l'acier obéit à l'isotherme Langmuir. L'effet de température indique que l'efficacité inhibitrice diminue avec augmentation de la température dans la gamme 298 à 353°K. M. Bouklaha [56].



[(2-pyridin-4-ylethyl)thio]acetic acid

5

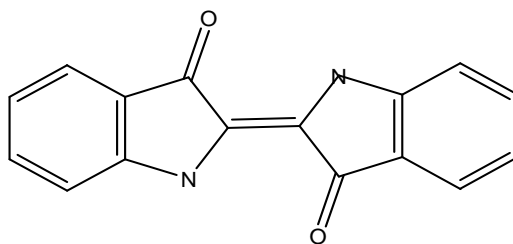


pyridine

6

Inhibition de la corrosion d'acier doux en acide sulfurique en utilisant l'indigo colorant et additif halogène synergique. Par E.E. Oguzie [57]. La méthode gravimétrique a été employée pour étudier des propriétés inhibitrices du colorant d'indigo pendant la corrosion de l'acier doux en acide sulfurique aéré les solutions à 30 et 50°C. L'effet de l'addition des sels halogénure KCl, KBr et KI ont été également étudiés. La vitesse de corrosion dans tous les systèmes étudiés accrus avec l'élévation de la température. L'efficacité d'inhibition du colorant d'indigo a augmenté avec la concentration et synergiquement accru sur l'addition des sels halogène. Les études de la température indiquées ont augmenté

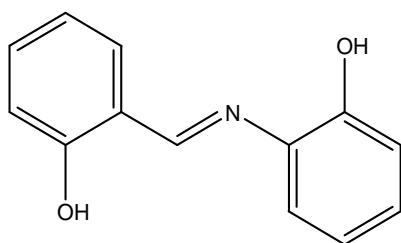
l'efficacité d'inhibition à températures élevées, qui est suggestive du mécanisme de sorption chimique. Les caractéristiques d'adsorption d'inhibiteur ont été rapprochées par isotherme de Frumkin et isotherme de Flory-Huggins.



Indigo

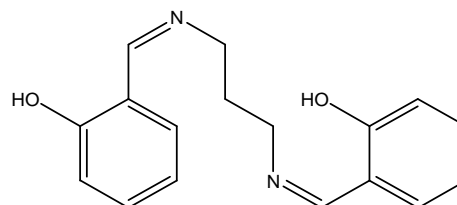
7

L'influence de N-(2-hydroxyphenyl) salicyaldimine (P1), N,N-bis-(salicylaldehyde)-1,3-diaminopropane (P2), N, N-bis-(2-hydroxybenzyl) 1,3 diaminopropane (P3) sur la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M. L'étude a été effectuée par la technique de la perte de poids et les techniques électrochimiques (les courbes de polarisation et spectroscopie d'impédance électrochimique). L'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur dans la gamme de (10^{-4} à 5×10^{-3} M). Les mesures de polarisation indiquent que ces inhibiteurs agissent essentiellement comme de type d'inhibiteur mixte (cathodique et anodique). On le constate que P3 est le meilleur inhibiteur, pour atteindre une valeur de 88% à 5×10^{-3} M. L'adsorption des 3 inhibiteurs sur la surface de l'acier obéit à l'isotherme Langmuir. L'effet de température indique que l'efficacité inhibitrice diminue avec augmentation de la température dans la gamme 298 à 353°K. Kaan C Emregül [58].



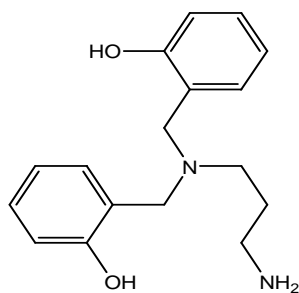
n-(2-hydroxyphenyl) salicyaldimine

8



N, N-bis-(salicylaldehyde)-1,3-diaminopropane

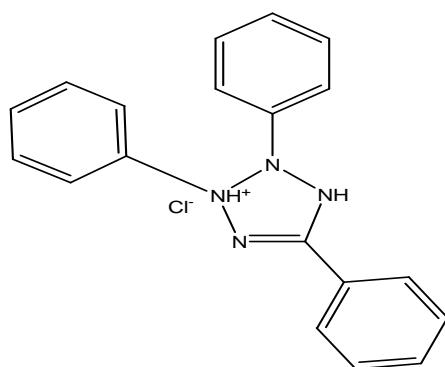
9



N, N-bis-(2-hydroxybenzyl) 1,3 diaminopropane

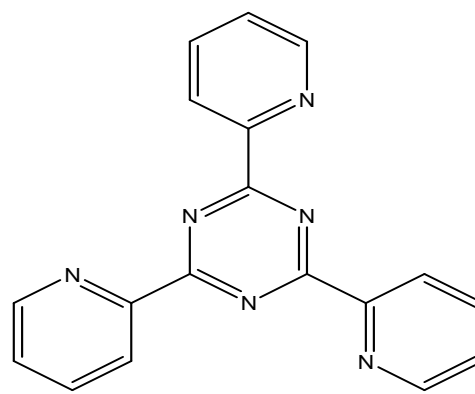
10

L'influence de 2,3,5-Triphénilique-2H-tetrazolium chloride (TTC) et 2, 4,6-Tri (2-pyridyl)-S-triazine (TPT) sur la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M. L'étude a été effectuée par les techniques électrochimiques (les courbes de polarisation et spectroscopie d'impédance électrochimique). L'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur dans la gamme de $(10^{-5}$ à 10^{-3} M). Les mesures de polarisation indiquent que ces inhibiteurs agissent essentiellement comme de type d'inhibiteur mixte (cathodique et anodique). On le constate que TTC est le meilleur inhibiteur, pour atteindre une valeur de 82% à 10^{-3} M. Il est étudié l'analyse de surface par la méthode de MEB. Par M. PANG Xuehui [59].



2,3,5-triphenyl-2H-tetrazolium chloride

11



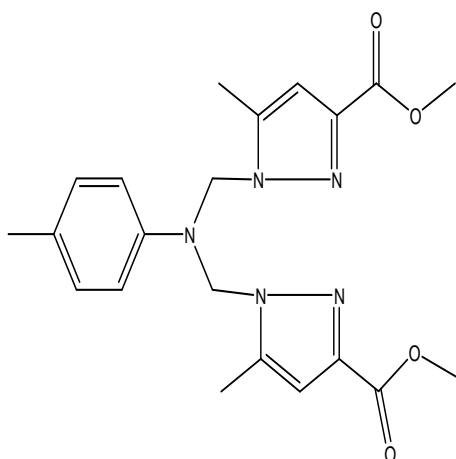
2,4,6-tri(2-pyridyl) -s-triazine

12

L'influence de N,N-bis[(3,5-diméthyl-1H-pyrazol-1-yl)méthyl]-N-(4-méthylphényl)amine (P1) et méthyl-1-[[[(méthylphényl){[3-(méthoxycarbonyl)-5-méthyl-1H-pyrazol-1-yl]méthyl}amino)-méthyl]-5-méthyl-1H pyrazole-3 (P2) sur la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M. L'étude a été effectuée par la technique de la perte de poids et les techniques électrochimiques (les courbes de polarisation et spectroscopie d'impédance électrochimique). L'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur dans la gamme de $(10^{-6}$ à 2.5×10^{-4} M). Les mesures de

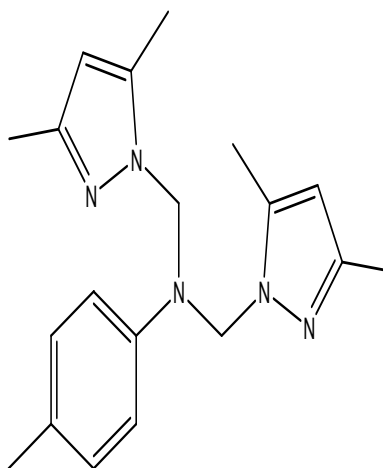
31

polarisation indiquent que ces inhibiteurs agissent essentiellement comme de type d'inhibiteur mixte (cathodique et anodique). On le constate que P1 est le meilleur inhibiteur, pour atteindre une valeur de 90% à $5 \times 10^{-3} \text{M}$. L'adsorption de P1 sur la surface de l'acier obéit à l'isotherme Langmuir. L'effet de température indique que l'efficacité inhibitrice diminue avec augmentation de la température dans la gamme 298 à 353°K. A. Chetouani [60].



methyl-1-(((methylphenyl)[3-(methoxycarbonyl)-5-methyl-1H-pyrazol-1-yl]methyl)amino)-methyl]-5-methyl-1H-pyrazole-3

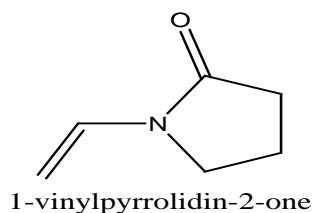
13



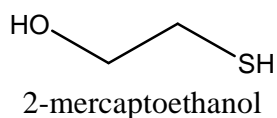
N,N-bis[(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-1-yl)methyl]-N-(4-methylphenyl)amine

14

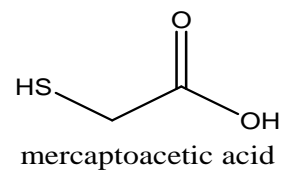
L'influence de 1-{2-[(2-hydroxyethyl)thio]ethyl}pyrrolidin-2-one (P1) et {[l'acide 2-(2-oxopyrrolidin-1-yl)ethyl]thio}acétique (P2), vinylpyrrolidin-2-one (P3), 2-mercaptoethanol (P4) et acide mercaptoacétique (P5) sur la corrosion de l'acier en milieu H_2SO_4 0.5M. L'étude a été effectuée par la technique de perte de poids et les techniques électrochimiques (les courbes de polarisation et spectroscopie d'impédance électrochimique). L'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur dans la gamme de (10^{-4} à $5 \times 10^{-3} \text{M}$). Les mesures de polarisation indiquent que ces inhibiteurs agissent essentiellement comme de type d'inhibiteur cathodique. On le constate que P1 est le meilleur inhibiteur, pour atteindre une valeur de 89% à $5 \times 10^{-3} \text{M}$. L'adsorption de P1 sur la surface de l'acier obéit à l'isotherme Langmuir. L'effet de température indique que l'efficacité inhibitrice diminue avec augmentation de la température dans la gamme 298 à 353°K. M. Bouklah [61].



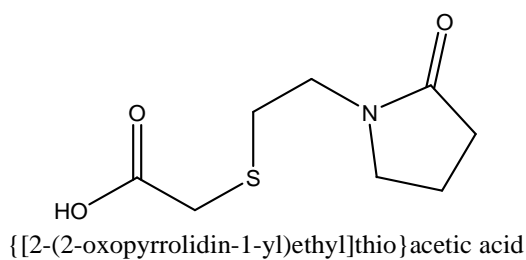
15



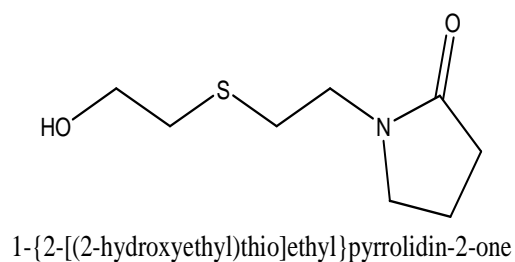
16



17

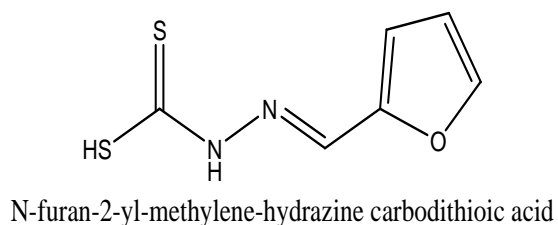


18

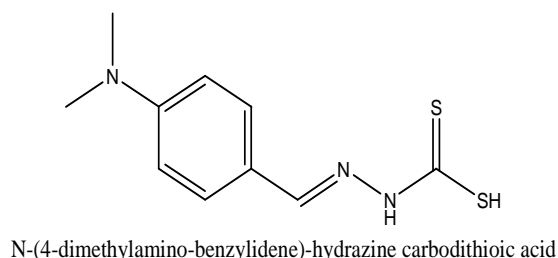


19

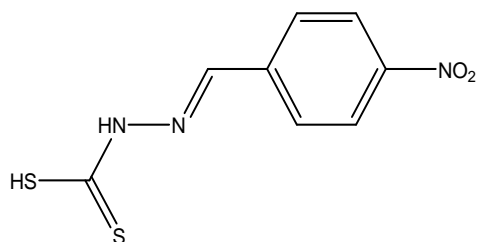
L'influence de N-furan-2-yl-méthylène-hydrazine carbodithioïque acide (P1), N-(4-diméthylaminé-benzylidène)-hydrazine carbodithioïque acide (P2) et N-(3-nitro-benzylidène)-hydrazine carbodithioïque (P3) sur la corrosion de l'acier en milieu HCl 0.5M. L'étude a été effectuée par utilisant la technique de la perte de poids et les techniques électrochimiques (les courbes de polarisation et spectroscopie d'impédance électrochimique). L'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur dans la gamme de (10^{-5} à 10^{-3} M). Les mesures de polarisation indiquent que ces inhibiteurs agissent essentiellement comme de type d'inhibiteur mixte (cathodique et anodique). On le constate que P3 est le meilleur inhibiteur, pour atteindre une valeur de 98% à 10^{-3} M. L'adsorption de P3 sur la surface de l'acier obéit à l'isotherme Langmuir. K.F. Khaled [62].



20



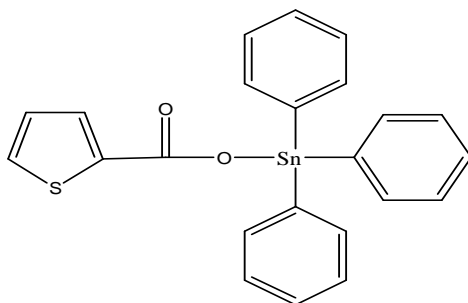
21



N'(3-nitro-benzylidene)-hydrazine carbodithioic

22

L'influence de triphenyltin 2-thiophene carboxylate (TTC) sur la corrosion de l'acier en milieu H_3PO_4 2M. L'étude a été effectuée par la technique de la perte de poids et les techniques électrochimiques (les courbes de polarisation et spectroscopie d'impédance électrochimique). L'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur dans la gamme de (10^{-6} à 10^{-3} M). Les mesures de polarisation indiquent que ces inhibiteurs agissent essentiellement comme de type d'inhibiteur cathodique. On le constate qu'une valeur de l'efficacité inhibitrice de 90.6% à 10^{-3} M. L'adsorption de TTC sur la surface de l'acier obéit à l'isotherme Langmuir. L'effet de température indique que l'efficacité inhibitrice diminue avec augmentation de la température dans la gamme 298 à 348°K. M. Benabdellah [63].

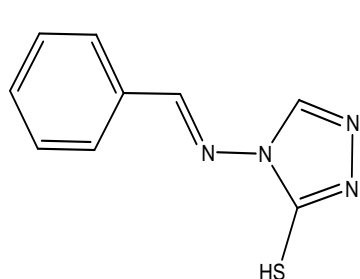


triphenyltin 2-thiophene carboxylate

23

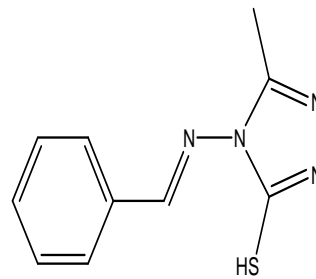
L'influence de 4-(benzylideneamino)-4H-1,2,4-triazole-3-thiol (P1) et 4-(benzylideneamino)-5-methyl-4H-1,2,4-triazole-3-thiol (P2), 4-(benzylideneamino)-5-ethyl-4H-1,2,4-triazole-3-thiol (P3), 4-(benzylideneamino)-5-phenyl-4H-1,2,4-triazole-3-thiol (P4) sur la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M. L'étude a été effectuée par la technique de la perte de poids et les techniques électrochimiques (les courbes de polarisation et spectroscopie d'impédance électrochimique). L'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur dans la gamme de (10^{-2} à

0.4g/l). Les mesures de polarisation indiquent que ces inhibiteurs agissent essentiellement comme de type d'inhibiteur mixte (cathodique et anodique). On le constate que P4 est le meilleur inhibiteur, pour atteindre une valeur de 98% à 0.4 g/l. L'adsorption de P4 sur la surface de l'acier obéit à l'isotherme Langmuir. Hui-Long Wang [64].



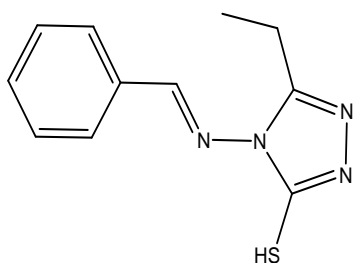
(E)-4-(benzylideneamino)-4H-1,2,4-triazole-3-thiol

24



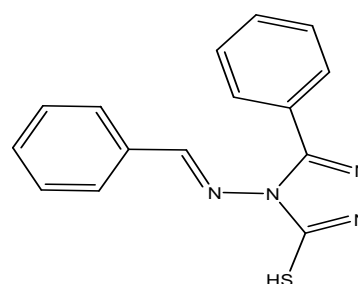
(E)-4-(benzylideneamino)-5-methyl-4H-1,2,4-triazole-3-thiol

25



(E)-4-(benzylideneamino)-5-ethyl-4H-1,2,4-triazole-3-thiol

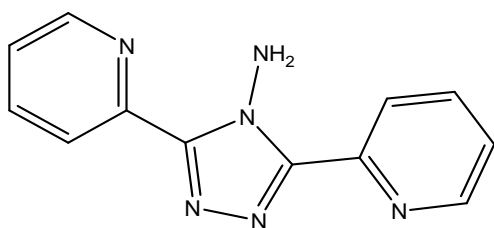
26



(E)-4-(benzylideneamino)-5-phenyl-4H-1,2,4-triazole-3-thiol

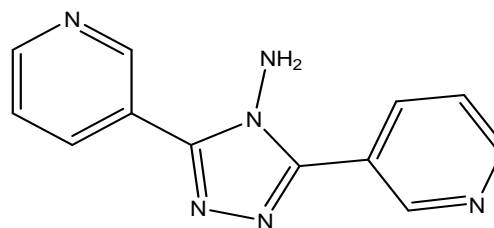
27

L'influence de 3,5-bis(2-pyridyle)-4-amino-1,2,4-triazole (2-PAT) et 3,5-bis(3-pyridyle)-4-amino-1,2,4-triazole (3-PAT), 3,5-bis(4-pyridyle)-4-amino-1,2,4-triazole (4-PAT) sur la corrosion de l'acier en milieu H_3PO_4 3M. L'étude a été effectuée par la technique de la perte de poids et les techniques électrochimiques (les courbes de polarisation). L'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur dans la gamme de 10^{-5} à 10^{-3} M). Les mesures de polarisation indiquent que ces inhibiteurs agissent essentiellement comme de type d'inhibiteur mixte (cathodique et anodique). On le constate que 2-PAT est le meilleur inhibiteur, pour atteindre une valeur de 93% à 10^{-4} M. Lin Wang [65].



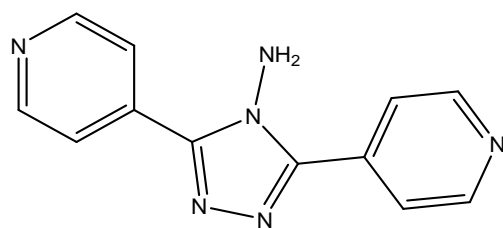
3,5-bis(2-pyridyl)-4-amino-1,2,4-triazole

28



3,5-bis(3-pyridyl)-4-amino-1,2,4-triazole

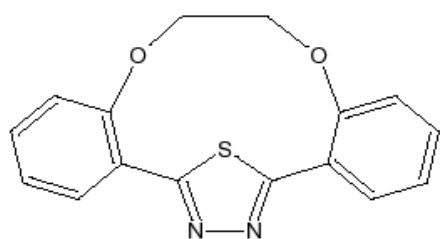
29



3,5-bis(4-pyridyl)-4-amino-1,2,4-triazole

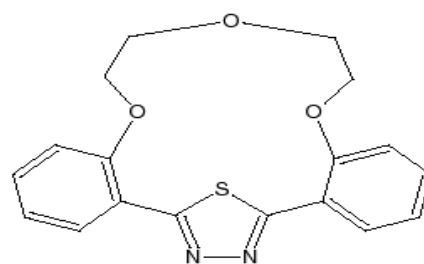
30

L'influence de 1-MCTH, 2-MCTH, 3-MCTH, 4-MCTH, 5-MCTH, sur la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M. L'étude a été effectuée par la technique de la perte de poids et les techniques électrochimiques (les courbes de polarisation et spectroscopie d'impédance électrochimique). L'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur dans la gamme de (10^{-6} à 5×10^{-4} M). On le constate que MCTH est le meilleur inhibiteur, pour atteindre une valeur de 99.5% à 10^{-4} M. L'adsorption de MCTH sur la surface de l'acier obéit à l'isotherme Langmuir. M. Lebrini [66].



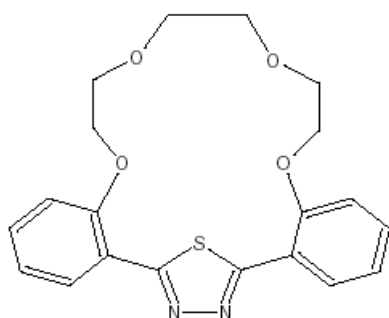
2,3,8,9-Dibenzo-4,7-dioxa-13-thia-11,12-diazabicyclo[8.2.1]trideca-10,12-diene

1-MCTH



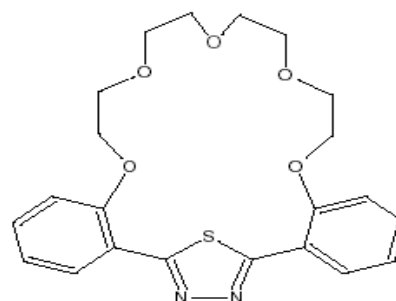
2,3,11,12-Dibenzo-4,7,10-trioxa-16-thia-14,15-diazabicyclo[11.2.1]hexadeca-13,15-diene

2-MCTH



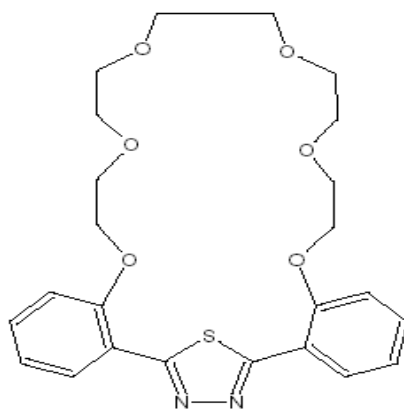
2,3,14,15-Dibenzo-4,7,10,13-tetraoxa-19-thia-17,18-diazabicyclo[14.2.1]nona deca-16,18-diene

3-MCTH



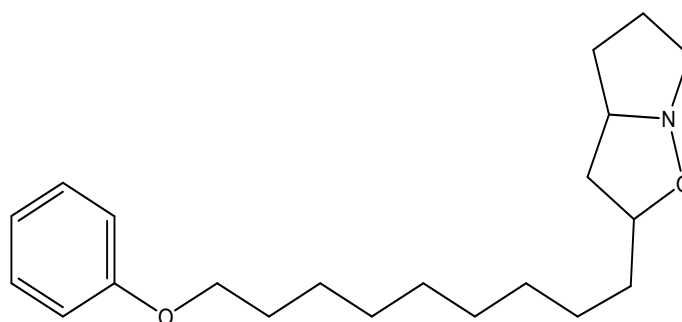
2,3,17,18-Dibenzo-4,7,10,13,16-pentaoxa-22-thia-20,21-diazabicyclo[17.2.1]docosa-19,21-diene

4-MCTH

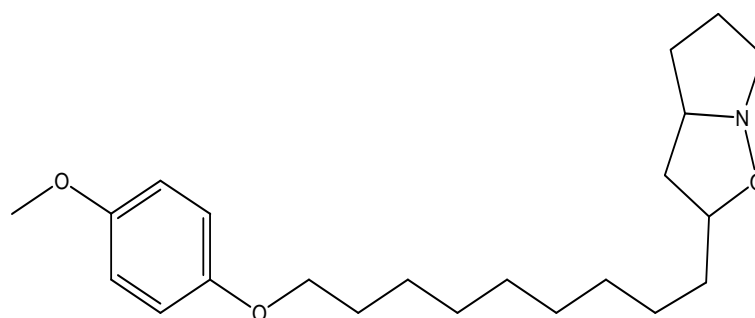


2,3,20,21-Dibenzo-4,7,10,13,16,19-hexaoxa-25-thia-23,24
-diazabicyclo[20.2.1] pentacoza-21,24-diene
5-MCTH

L'influence de 2-(9-phenoxyonyl)hexahydropyrrolo[1,2-b]isoxazole (P1) et 2-(9-p-methyl phenoxyonyl) hexahydropyrrolo[1,2-b]isoxazole (P2), 2-(9-phenoxyonyl) hexahydr-2Hisoxazole [2,3-a]pyridine (P3), 2-(9-p-methoxyphenoxyonyl)hexahydr-2Hisoxazole [2,3-a] pyridine (P4) sur la corrosion de l'acier en milieu H_2SO_4 0.5M et HCl 1M. L'étude a été effectuée par la technique de la perte de poids et les techniques électrochimiques (les courbes de polarisation et spectroscopie d'impédance électrochimique). L'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur dans la gamme de (10 ppm à 400 ppm). Les mesures de polarisation indiquent que ces inhibiteurs agissent essentiellement comme de type d'inhibiteur mixte (cathodique et anodique). On le constate que P1 est le meilleur inhibiteur, pour atteindre une valeur de 99.5% à 400 ppm en HCl 1M et 99% en H_2SO_4 . L'adsorption de P1 sur la surface de l'acier obéit à l'isotherme Langmuir. S.A Ali [67].

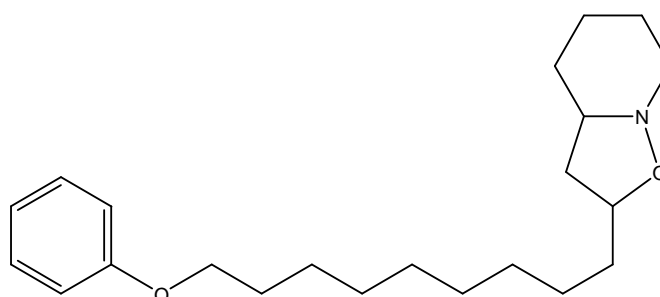


2-(9-phenoxyonyl)hexahydropyrrolo[1,2-b]isoxazole



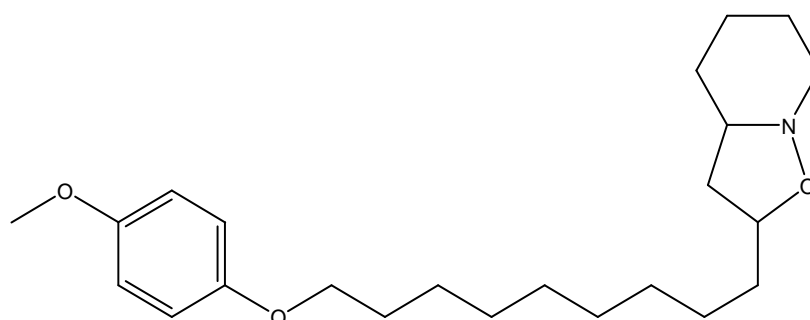
2-(9-p-methoxyphenoxyonyl)hexahydropyrrolo[1,2-b]isoxazole

37



2-(9-phenoxyonyl)hexahydro-2H-isoxazolo[2,3-a]pyridine

38

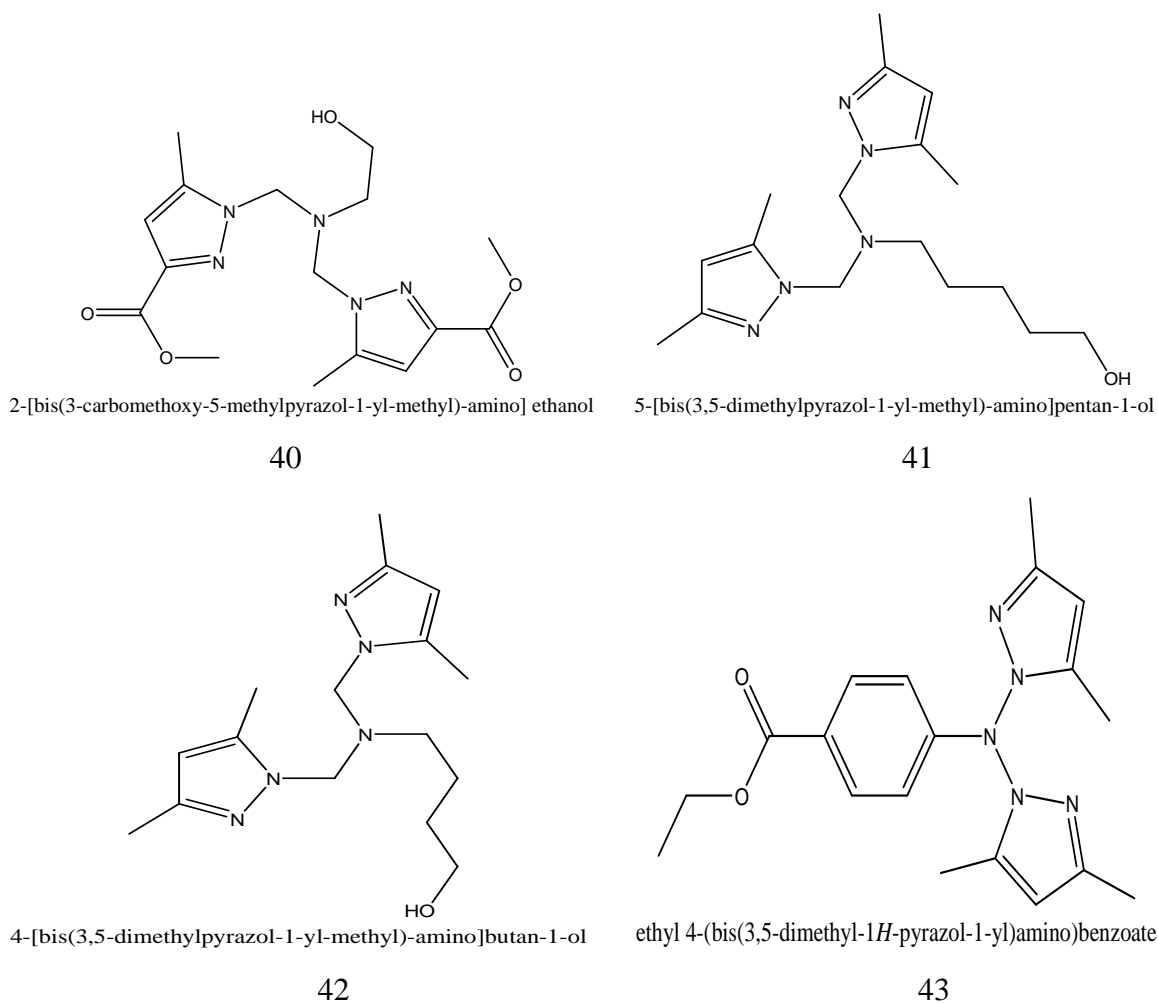


2-(9-p-methoxyphenoxyonyl)hexahydro-2H-isoxazolo[2,3-a]pyridine

39

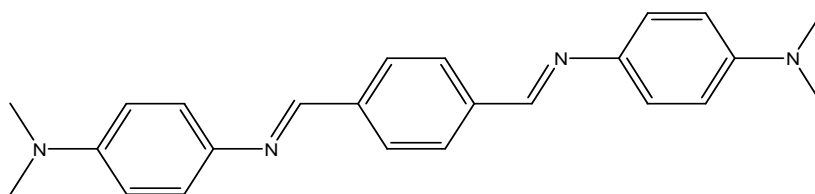
L'influence de 2-[bis (3-carbomethoxy-5-méthyl byrazol-1-yl-méthyl)-amino] éthanol (bipyrazol-1) et 5-[bis (3,5-diméthylbyrazol-1-yl-méthyl)-amino] pentan-1-ol (bipyrazol-2), 4-[bis(3,5-diméthylbyrazol-1-yl-méthyl)-amino] butan-1-ol (bipyrazol-3), ethyl 4-[bis (3,5-diméthyl-1H- byrazol-yl-méthyl)-amino] benzoate (bipyrazol-4) sur la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M. L'étude a été effectuée par la technique de la perte de poids et les techniques électrochimiques (les courbes de polarisation). L'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur dans la gamme de (10^{-4} à 10^{-3} M). Les mesures de polarisation indiquent que ces inhibiteurs agissent essentiellement comme de type d'inhibiteur cathodique. On le constate que bipyrazol-4 est le meilleur inhibiteur, pour atteindre une valeur de 85% à 10^{-3} M. L'adsorption de bipyrazol-4 sur la

surface de l'acier obéit à l'isotherme Langmuir. L'effet de température indique que l'efficacité inhibitrice diminue avec augmentation de la température dans la gamme 308 à 353°K. M. Elayyachy [68].



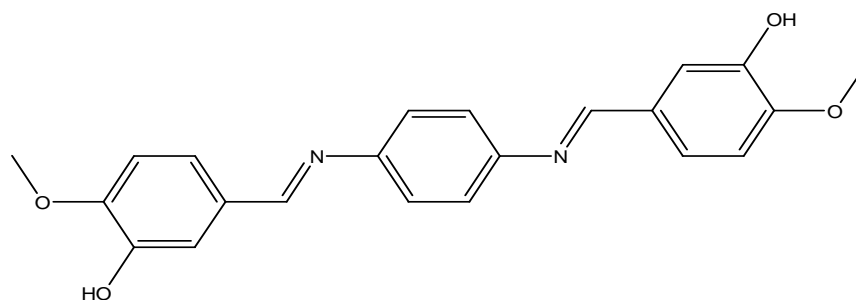
L'effet de 1,4-di-diméthyl aminobenzylédine aminophénylene (DDAP) et 1,4-divanilledene aminophénylene (DVAP), 1,4-disalicyledene aminophénylene (DSAP), 1,4-cinnanmyldene aminophénylene (DCAP), 1,4-benzylédene aminophénylene (DBAP), sur la corrosion de l'acier en milieu H₂SO₄ 1N et HCl 1N. L'étude a été effectuée par la technique de perte de poids et les techniques électrochimiques (les courbes de polarisation). L'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur dans la gamme de (25 à 500 ppm). Les mesures de polarisation indiquent que ces inhibiteurs agissent essentiellement comme de type d'inhibiteur mixte (cathodique anodique). On le constate que DCAP est le meilleur inhibiteur, pour atteindre une valeur de 99.26% à 500 ppm. L'adsorption de DCAP sur la surface de l'acier obéit à l'isotherme

Temkin. L'effet de température indique que l'efficacité inhibitrice diminue avec augmentation de la température dans la gamme 35 à 65°C. M.A. Quraishi M. [69]



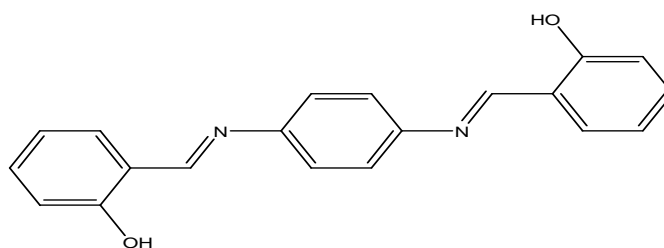
1,4-Di-dimethyl aminobenzylidene aminophenylene

44



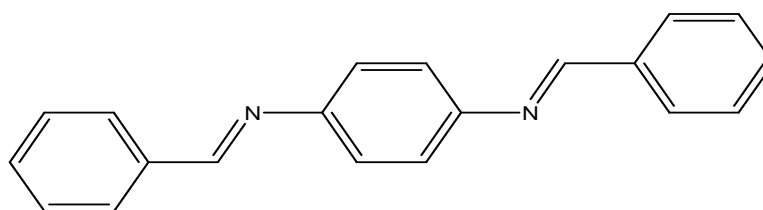
1,4-Divanilledene aminophenylene

45



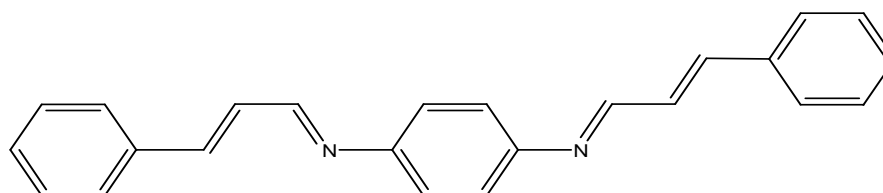
1,4-Disalicyledene aminophenylene

46



1,4-Dibenzylidene aminophenylene

47

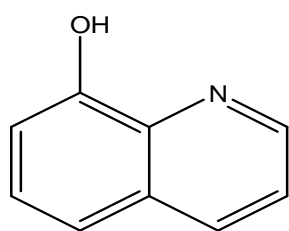


1,4-Dicinnamyledene aminophenylene

48

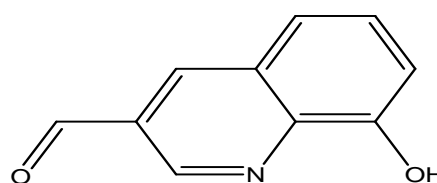
40

L'effet d'inhibition de quinoline 8-hydroxy (QG) et de quinoline de 3-formyl 8-hydroxy (FQ) sur la corrosion de l'acier doux en HCl 1M. Il a été étudié par la perte de poids, et les courbes de polarisation et les techniques spectroscopiques d'impédance électrochimique. Les résultats ont indiqué que l'efficacité d'inhibition de corrosion augmentée avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur (0.4 à 1.6 %) et ont diminué avec l'augmentation de la température (303 à 333 °K) et de la concentration d'acide. Les inhibiteurs suivent l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Le FQ composé a montré plus d'efficacité d'inhibition de corrosion que le QG. Les études des courbes de polarisation prouvent que les inhibiteurs étudiés sont les types des inhibiteurs anodiques en HCl 1M Ganesha Achary [70].



8-hydroxy quinoline

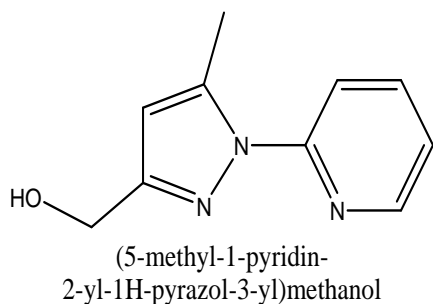
49



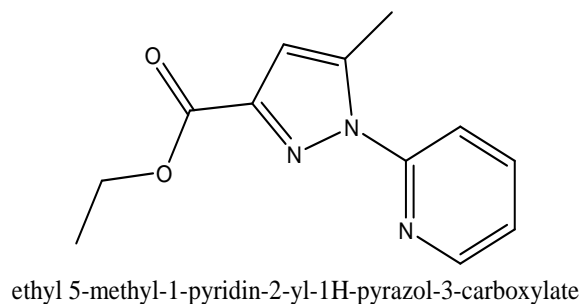
3-formyl 8-hydroxy quinoline

50

L'influence de (5-methyl-1-pyridin-2-yl-1H-pyrazol-3-yl)methanol (P1) et 2-yl-1H-pyrazol-3-carboxylate 5-méthylque-1-pyridin éthylique (P2), sur la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M. L'étude a été effectuée par la technique de la perte de poids et les techniques électrochimiques (les courbes de polarisation). L'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur dans la gamme de (10^{-6} à 10^{-3} M). Les mesures de polarisation indiquent que ces inhibiteurs agissent essentiellement comme de type d'inhibiteur mixte (cathodique et anodique). On le constate que P1 est le meilleur inhibiteur, pour atteindre une valeur de 94% à 10^{-3} M. L'adsorption de P1 sur la surface de l'acier obéit à l'isotherme Frankin. L'effet de température indique que l'efficacité inhibitrice diminue avec augmentation de la température dans la gamme 308 à 353°K. K.Tebbiji [71]



51



52

5. Méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion

Les méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion sont celles de la corrosion d'une manière générale, qu'elles soient électrochimiques ou non [72,73]. Les essais électrochimiques apportent d'intéressantes indications quant au mécanisme d'action de l'inhibiteur, et, dans la mesure où elles sont correctement interprétées, sur la vitesse des processus de corrosion à l'instant où est faite la mesure, ce qui rend de toute façon nécessaire une étude en fonction du temps. Parmi ces méthodes, on peut citer les quatre suivantes :

5.1. Mesure du potentiel de corrosion

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

5.2. Tracé des courbes stationnaires intensité-potentiel

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

- Les conditions d'adsorption de l'inhibiteur à la surface peuvent être modifiées par une polarisation croissante de l'électrode : le taux de recouvrement peut varier avec le potentiel appliqué, l'inhibiteur peut se désorber à un certain potentiel, etc.

L'interprétation de la courbe $I = f(E)$ doit être faite en tenant compte de ces possibilités ;

- le courant de corrosion mesuré en présence d'inhibiteur est rapporté à la surface géométrique de l'échantillon et ne donne pas nécessairement la densité de courant de dissolution vraie du métal, en particulier si l'adsorption de l'inhibiteur conduit à une localisation du processus de corrosion (taux de recouvrement Θ).

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

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

5.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique

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

5.5. La gravimétrie

Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Son principe repose sur la mesure de la perte de poids ΔP subie par un

échantillon de surface S, pendant le temps t d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante.

6. Le Microscope Electronique à Balayage (MEB)

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

Le principe de la microscopie électronique à balayage consiste à balayer la surface d'un échantillon par un faisceau d'électrons finement localisé pour en collecter, par détecteurs respectifs, les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés. Le matériau analysé doit être conducteur afin d'éviter des phénomènes de charges dus aux électrons : la métallisation peut s'effectuer par exemple au carbone ou encore à d'Or.

7. Conclusion

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion métallique. Ils présentent l'originalité d'être le seul moyen d'intervention à partir du milieu corrosif, ce qui constitue en fait une méthode de contrôle de la corrosion facile à mettre en oeuvre et peu onéreuse, pour peu que le ou les produits utilisés soient d'un coût modéré. Les nombreuses études consacrées, depuis une cinquantaine d'années, à ces composés, ont abouti à proposer des produits ou des mélanges de produits précis correspondant à des systèmes de corrosion (couples métal-milieu corrosif) donnés. Chaque cas de corrosion reste cependant un cas particulier, et il est nécessaire de connaître les données de base de fonctionnement de ces inhibiteurs, leurs limites d'utilisation, leur toxicité particulière, pour pouvoir les utiliser avec une marge suffisante de sécurité.

REFERANCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] WALDRIP H .E. Present Day Aspects of condensate Wall corrosion.corrosion, 1948, vol.4, pp. 611-618
- [2] HAMNER NORMAN.E. Scope and importance of inhibitor technology. **In:** Ed. By C.C. Nathan, Houston, NACE corrosion inhibitor. USA: National Association Of corrosion Engineers, 1973, P.28-41.
- [3] Nace Glossary of Corrosion Terms, Mat. Prot. 4, 79 (1965).
- [4] D. Landolt, Corrosion et Chimie de Surface des Meta, 1st Edition, Alden Press, Oxford, 1993 p. 489.
- [5] C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pebere. Inhibiteurs de corrosion. In : G. Beranger, H. Mazille, Corrosion et Anticorrosion (pratique industrielle), Hermes Science Publications, Paris, (2002) p. 245.
- [6] I.L. Rozenfeld, Corrosion Inhibitors, McGraw-Hill, 1981.
- [7] M. Koudela, J. Sanchez, J. Augustinsky, J. Electrochem. Soc., 129, 1186 (1982).
- [8] G.H. Nancollas, Corrosion, 39, 3, 77 (1983).
- [9] S. Locquet, M. Lagrenee, J. Bonnans, F. Bentiss, Patent Wo 10179 (2002).
- [10] E. Schaschl, Methods for evaluation and testing of corrosion inhibitors. In : Ed. By C.C. Nahan, NACE, Houston, (1973) p. 28.
- [11] N. Tsuji, K. Nozawa, Corros. Sci., 42, 1523 (2000).
- [12] P. Lorbeer, W.J. Lorenz, Electrochim. Acta, 25, 375 (1980).
- [13] C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pebere. Inhibiteurs de corrosion. In : G. Beranger, H. Mazille, Corrosion et Anticorrosion (pratique industrielle), Hermes Science Publications, Paris, (2002) p. 255
- [14] F. Mansfeld, M.W. Kendig, W.J. Lorenz, J. Electrochem. Soc., 32, 290 (1985).
- [15] F.H. Kaman, E. Kalman, I. Cserny, L. Kover, Electrochim. Acta, 43, 69 (1998).
- [16] R.H. Hausler, Proc. 6th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, N. S., Sez. V, Suppl. N. 6, 1985, p. 41.
- [17] I. Dabosi, C. Deslouis, M. Duprat, M. Keddani, J. Electrochem. Soc., 130, 761 (1983).
- [18] M. Lagrenee, B. Mernari, M. Bouanis, M. Traisnel, F. Bentiss, Corros. Sci., 44, 573 (2002).
- [19] M.J. Incorvia, S. Contarini, J. Electrochem. Soc., 136, 2493 (1989).
- [20] F.M. Donahue, K. Nobe, J. Electrochem. Soc., 112, 886 (1965).

- [21] U.I. Augustinsky, structure of organic compounds in corrosion inhibition. Conferences « Corrosion 89 >>, New-Orleans, papier No 134 (1989).
- [22] N. Hackerman, E.M. McCafferty, Proc. 5th International congress on metal corrosion, Tokyo, 1972, p. 542.
- [23] C. Fiaud, S. Bensarsa, I Des Aulnois, M. Tzinmann, Brit. Corr. J., 22, 109 (1987).
- [24] J.I. Bregman, Corrosion Inhibitors, Macmillan, New York (1963).
- [25] G. Gardner , Corrosion Inhibitors, Ed. By C.C. Nahan, NACE, Houston, (1973) p. 156.
- [26] G. Schmitt, Brit. Corr. J., 19, 165 (1984).
- [27] C. Fiaud, Inhibiteurs de corrosion, Techniques de l'ingenieur, COR 1 005.
- [28] B. Skorupska, M. Studnicki, J. Leskiewicz, Ochr. Prized Koroz., 55, 231 (1986).
- [29] S. L. Granese, B. M. Rosales, Proc. 10th International Congress on Mettalic Corrosion, Madras, India, 3, (1987) p. 2733.
- [30] D. Landolt, Corrosion et Chimie de Surface des Meta, 1st Edition, Alden Press, Oxford (1993).
- [31] A. Penchev, D. Simov, N. Gadzhev, N. Balabanova, V. Anakieva, Khimiya Industriya, 59, 164 (1987).
- [32] A. Ouchrif, M. Zegmout, B. Hammouti, A. Dafali, M. Benkaddour, A. Ramdani, S. Elkadiri, Prog. Org. Coat., 53, 292 (2005).
- [33] M.J. Sanghvi, S.K. Shukla, A.N. Misra, M.R. Padh, G.N. Mehta, Bul. Electrochem., 16, 337 (2000).
- [34] X. Xie, S. Cao,; J. Liu, X. Gong, K. Peng, H. Tang,; J. Qin, Zhongguo Fushi Yu Fanghu Xuebao, 23, 107 (2003).
- [35] W. Machu, Proc. 3'h European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, N. S., Sez. V, Suppl. N. 5, 1971, p. 107.
- [36] K. Shekhter, N. Lokhonya, V. Kollot, E. Tamilets, T. Tallin, Politekh. Inst., 542, 95 (1983).
- [37] A. G. Alshkel, M. Hethy, A. R. Ismail, M. A. El-basiony, Corros. Prev. & Cont., 34, 155 (1987).
- [38] R. L. Every, O. L. Riggs, Mat. Prot., 3, 46 (1964).
- [39] A. Balezin, S.M. Belen'kii, Yu P Aronson, N.M. Belen'kaya, Zashchita Metallov, 4, 385 (1968).
- [40] W.J. Settineri, W.W. Frenier, J.R. Oswal, US Patent 3.996.147 (1976).
- [41] D.D.N Singh, B. Gazer, Corrosion, 51, 593 (1995).

- [42] J. Shukla, K.S. Pitre, C.S. Goswami, *J. Electrochem. Soc. Ind.*, 53, 13 (2004).
- [43] M.A. Quraishi, M. Wajid Khan, M. Ajmal, S. Muralidharan, S. Iyer Venkatakrishna, *Anti-Corros. Met. & Mat.*, 43, 5 (1996).
- [44] K.D. Allabergenov, F.K. Kurbanov, A.B. Kuchkarov, S.A. Sarankina, *Dokl. Akad. Nauk Uzb. SSR.*, 11, 41 (1976).
- [45] T. Dzhurakulov, A.B. Kuchkarov, F.K. Kurbanov, K.A. Agzamov, *Tr. Tashk. Politekh. Inst.*, 90, 51 (1972).
- [46] S.F. Kareav, S.T. Kazieva, I.A. Shikhiev, I.A. Shikhiev, *Korroziya Zashch. Neftegazov. Prom-sti*, 2 (1978).
- [47] S.F. Kareav, Z.M. Tsalikova, N.I. Podobaev, I.A. Shikhiev, *Korroziya Zashchita Neftegazovoi Promyshlennosti*, 10, 3 (1974).
- [48] S. Turgoose, *Proc. 6th the European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Ann. Univ. Ferrara, Italy, N. S, Sez. V, Suppl. N. 5, 1985, p. 1041.
- [49] A.D. Mercer, *Proc. 5th th European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Ann. Univ. Ferrara, Italy, N. S., Sez. V, Suppl. N. 5, 1980, p. 563.
- [50] M.R. Alexander, G. Beamson, C.J. Blomfield, *J. Electron Spec. Rel. Phenom.*, 121, 19 (2001).
- [51] C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pebere. *Inhibiteurs de corrosion*. In : G. Beranger, H. Mazille, *Corrosion et Anticorrosion (pratique industrielle)*, Hermes Science Publications, Paris, (2002) p. 263.
- [52] S. Martinez, I. Stern, *Appl. Surf. Sci.*, 199, 83 (2002).
- [53] J. Mabrou, M. Akssira, M. Azzi, M. Zertoubi, N. Saib, A. Messaoudi, A. Albizane, S. Tahiri, *Corrosi. Sci.*, 46, 1833 (2004).
- [54] Khadija HNINI¹, Salah FADEL², Molay Abderrahim EL MHAMMEDI¹, AbdelilahCHTAINI¹, and El Mostapha RAKIB². ISSN 1583-1078 Issue, 2008
- [55] M. Bouklaha, N. Benchatc, A. Aounitia, B. Hammoutia, M. Benkaddourb, M. Lagren'eed, H. Vezine, F. Bentissd. *Progress in Organic Coatings* 51 (2004) 118–124
- [56] M. Bouklah, A. Ouassini, B. Hammouti, A. El Idrissi, *Applied Surface Science* 250 (2005) 50–5.
- [57] E.E. Oguzie , C. Unaegbu, C.N. Ogukwea, B.N. Okolue, A.I. Onuchukwua. *Materials Chemistry and Physics* 84 (2004) 363–368.
- [58] Kaan C. Emregül, Orhan Atakol, *Materials Chemistry and Physics* 83 (2004) 373–379

- [59] PANG Xuehui, HOU Baorong, LI Weihua, I U Faqian and YU Zhigang. *Chin. J. Chem. Eng.*, 15(6) 909-915 (2007).
- [60] A. Chetouani , B. Hammouti, T. Benhadda, M. Daoudi. *Applied Surface Science* 249 (2005) 375–385
- [61] M. Bouklah , A. Ouassini, B. Hammouti, A. El Idrissi. *Applied Surface Science* 252 (2006) 2178–2185.
- [62] K.F. Khaled. *Applied Surface Science* 252 (2006) 4120–4128.
- [63] M. Benabdellah , A. Aouniti , A. Dafali , B. Hammouti, M. Benkaddour, A. Yahyi , A. Ettouhami. *Applied Surface Science* 252 (2006) 8341–8347.
- [64] Hui-Long Wang, Rui-Bin Liu, Jian Xin. *Corrosion Science* 46 (2004) 2455–2466.
- [65] Lin Wang. *Corrosion Science* 48 (2006) 608–616.
- [66] M. Lebrini, M. Lagrene, H. Vezin, M. Traisnel, F. Bentiss. *Corrosion Science* 49 (2007) 2254–2269.
- [67] S.A. Ali , H.A. Al-Muallem , M.T. Saeed , S.U. Rahman. *Corrosion Science* 50 (2008) 664–675.
- [68] M. Elayyachy , M. Elkodadi, A. Aouniti, A. Ramdanib, B. Hammoutia, F. Malek, A. Elidrissi. *Materials Chemistry and Physics* 93 (2005) 281–285.
- [69] M.A. Quraishi., Danish Jamal. *Materials Chemistry and Physics* 78 (2003) 608–613.
- [70] Ganesha Achary, H.P. Sachin, Y. Arthoba Naik , T.V. Venkatesha. *Materials Chemistry and Physics* 107 (2008) 44–50.
- [71] K. Tebbji, H. Ouddac, B. Hammoutia, M. Benkaddour, M. El Kodadi, A. Ramdanid. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 259 (2005) 143–149.
- [72] A.D. Mercer, Proc. 6th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, 1985, p. 729.
- [73] A. Caprani, I. Epelboin, P. Morel, H. Takenouti, Proc. 4th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, 1975, p. 517.

PARTIE EXPERIMENTALE

1. Matériau et solution

Le matériau testé dans cette étude est un acier faiblement allié dont la composition chimique déterminée est la suivante : Mn 0.45%, C 3.77%, et Fe.

Les solutions d'acides utilisés sont les suivantes : acide chlorhydrique 37%, l'acide sulfurique 95-97%, l'acide nitrique 60%, et l'acide phosphorique 85%.

Les produits aminés testés sont les suivants :

[Diethylamine, Penthylamine, m-toluidine, Dimethylamine, Glycine, P-ansidine, Butylamine , 4-(Di éthylamino) pyridine, 2-Aminobenzophenone, Isopropylamine, Ethylamine, Methylamine, Di n-butylamine, Triméthylamine, N.Methylaniline, 4-Bromoaniline, 2-Indolecarboxylicacide, 2-Chloropyridine, Benzylamine, 3.5-Dimethylaniline, Piperidine, Aniline, Diisopropylamine, 2-Aminobenzamide, 4-Nitroaniline, **1.2-Phenylendiamine, 3-Aminopyridine, N.N.Diethylaniline, O-Toluidine, Indole, Morpholine**].

2. Mesures gravimétriques

2.1. Essais de corrosion

Les essais de perte de poids ont été réalisés dans un bécher de 250 ml. Un bain Marie (Kottermann Labrtechnik) a été utilisé pour permettre le maintien de l'électrolyte à la température désirée. Le volume d'électrolyte est de 100 ml. Les échantillons sont, dans ce cas, sous forme rectangulaire de surface 3.64 cm^2 . Avant chaque essai, L'échantillon subit un polissage de la surface au papier abrasif de granulométrie de plus en plus fine (SiC #400, SiC #800), suivi d'un rinçage à l'eau distillée, puis un dégraissage à l'éthanol et un rinçage à l'eau distillée, enfin un séchage.

Les échantillons de l'acier ont été immergés pendant 2h dans HCl 1M, en absence et en présence des inhibiteurs.

2.2. Mesure de la vitesse de corrosion

Le contrôle de la perte de poids d'échantillon d'acier est effectué grâce à une balance de précision (Sartorius BL. 60B). La vitesse de corrosion de l'acier (W) est traduite par l'équation (1) :

$$W = \frac{m}{S.t} \quad (1)$$

m: la perte de masse de l'échantillon.

S : la surface de l'échantillon.

t : le temps d'immersion.

L'efficacité inhibitrice (E%) des composés étudiés est calculée en utilisant l'expression (2)

$$E\% = \frac{W - W_{inh}}{W} \times 100 \quad (2)$$

W et W_{inh} représentent respectivement les valeurs de la vitesse de corrosion de l'acier après immersion en absence et en présence de l'inhibiteur.

3. Etude de corrosion de l'acier en milieu acide

3.1. L'effet de la nature de l'acide

Dans le but d'étudier l'effet de la nature de l'acide sur la vitesse de corrosion de l'acier. Nous avons considéré quatre acides comme milieu corrosive (l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, l'acide phosphorique, l'acide nitrique).

Les autres paramètres sont maintenus constants : T = 25°C, conc = 1M.

Les résultats de la vitesse de corrosion de l'acier sont donnés dans le tableau 1.

Tableau 2. La vitesse de corrosion de l'acier dans différents acides à une concentration égale à 1M à 25°C.

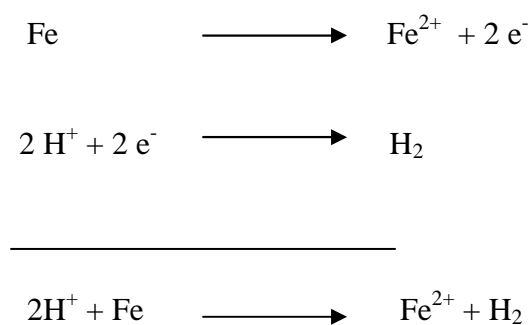
	HCl	H ₃ PO ₄	H ₂ SO ₄	HNO ₃
W (mg/cm ² .h)	1.195	1.896	3.406	67.72

L'analyse des résultats dans le tableau 2, montre clairement que la vitesse de corrosion de l'acier en milieu acide nitrique est plus grande par rapport aux autres acides, car l'acide nitrique est un oxydant.

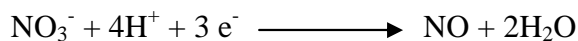
On conclut

- L'espèce active comme à HCl , H₂SO₄, H₃PO₄, HNO₃ est H⁺ c'est H⁺ qui réagit.
- Il y a eu formation de dihydrogène H₂, donc réduction des ions H⁺
- Il y a eu formation des ions Fe²⁺.

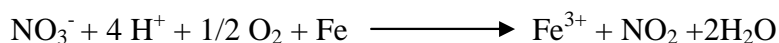
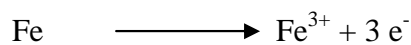
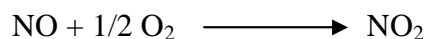
On écrit l'équation stoechiométrique de chaque réaction on a:



L'acide nitrique est un oxydant puissant qui permet d'atteindre le degré d'oxydation III du Fer



NO s'oxyde à l'air d'où les "vapeurs rosses" caractéristique de NO₂ :



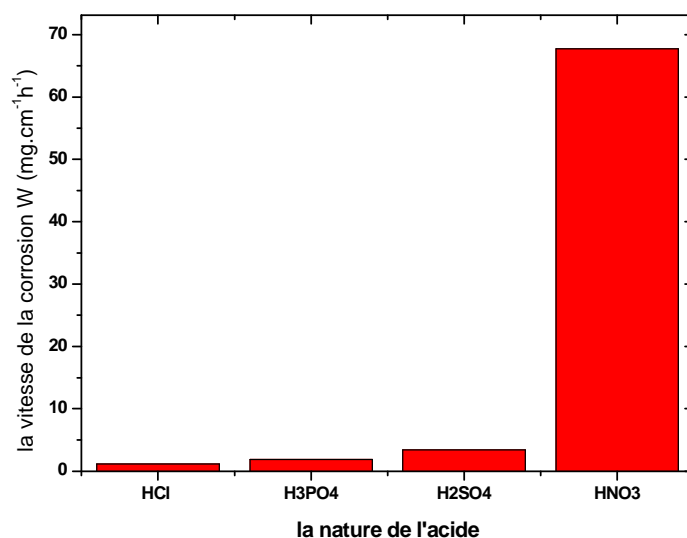


Figure 3 : l'effet des différents acides de même concentration (1M) sur la corrosion de l'acier.

3.2. L'effet de la concentration de l'acide

Dans cette partie on a étudié l'influence de la concentration de l'acide chlorhydrique sur la corrosion de l'acier, pour cela, nous avons testé les quatre concentrations suivantes : 0.5M, 1M, 1.5M, 2M.

Les résultats de la vitesse de corrosion de l'acier sont donnés dans le **tableau 3**

Tableau 3: la variation de la vitesse de corrosion de l'acier par rapport à la concentration de l'acide HCl à 25°C.

C (M)	0.5	1	1.5	2
W (mg/cm ² .h)	0.975	1.195	1.662	1.882

Nous remarquons que la vitesse de la corrosion de l'acier en milieu HCl augmente en fonction de la concentration de l'acide HCl, selon la **figure 4**

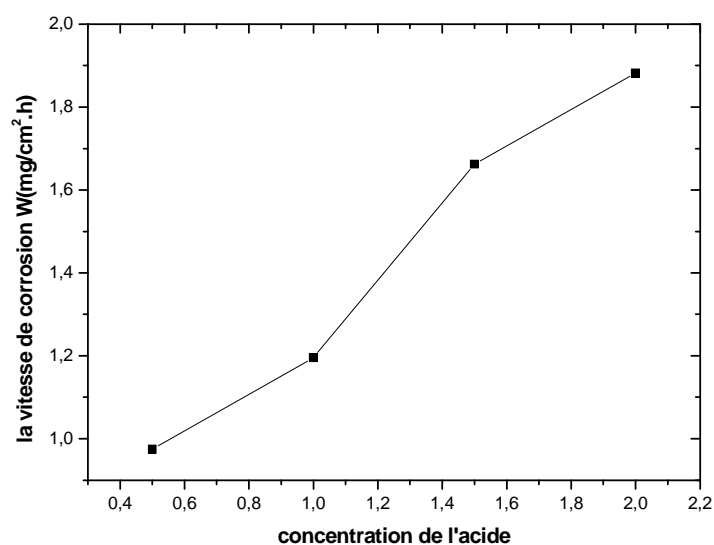


Figure 4 : la variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de l'acide HCl à 25°C.

3.3. L'effet de la température

Du fait que la température est l'un des facteurs susceptibles de modifier le comportement des matériaux dans le milieu corrosif, nous avons mené une étude gravimétrique de l'acier dans une solution de HCl 1M à différentes températures comprises entre 20°C et 40°C.

Les résultats de la vitesse de corrosion de l'acier sont donnés dans le **tableau 4**.

Tableau 4: la variation de la vitesse de corrosion de l'acier en milieu HCl 1M en fonction de la température.

T (°C)	20	25	30	40
W (mg/cm ² .h)	0.989	1.195	1.786	3.834

Nous remarquons que la vitesse de la corrosion de l'acier augmente en fonction de la température. L'évolution de la vitesse de corrosion dans la solution corrosive (HCl 1M) présente une croissance régulière et rapide, confirmant une dissolution métallique croissante avec l'augmentation de la température, la figure 5 confirme ces résultats.

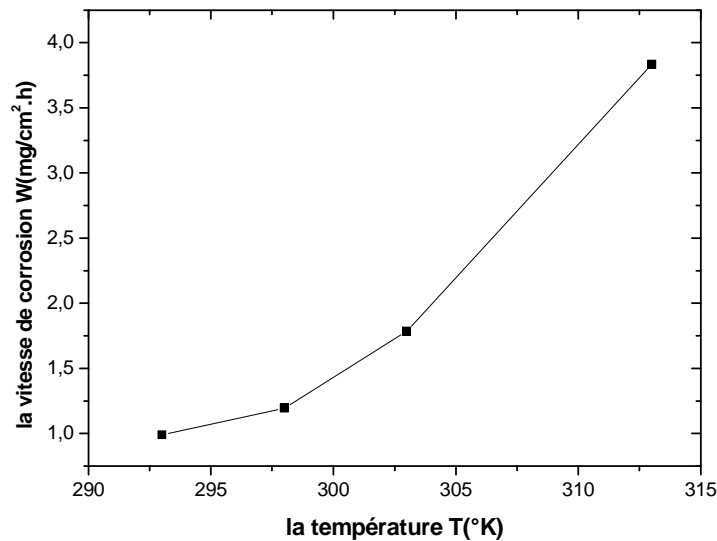


Figure 5 : la variation de la vitesse de corrosion de l'acier en milieu HCl 1M en fonction de la température, mesuré après 2h.

3.4. L'effet des sels

L'effet des sels sur la corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique a été également étudié par la méthode gravimétrique, les mesures ont été faites après 2h d'immersion à 25°C.

Les sels étudiés dans cette partie sont : NaCl, Na₂SO₄, Na₃PO₄, NaNO₃, Na₂CrO₄.

3.4.1. L'effet de NaCl

Le tableau 5 et la figure 6 représentent la vitesse de corrosion de l'acier dans une solution de HCl 1M sans et avec l'addition de NaCl à des concentrations allant jusqu'à 0.1M. dans une température de la solution maintenue à 25°C.

L'analyse des résultats obtenus montre que les chlorures n'ont pas d'effet sur la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M.

Tableau 5 : l'effet de NaCl sur la corrosion d'acier en milieu HCl 1M à 25°C.

C (M)	W (mg/cm ² .h)	E %
0	1.195	-
10 ⁻⁴	1.236	-3.44
5.10 ⁻⁴	1.277	-6.90
10 ⁻³	1.222	-2.30
5.10 ⁻³	1.209	-1.15
10 ⁻²	1.264	-5.75
5.10 ⁻²	1.291	-8.05
10 ⁻¹	1.305	-9.19

3.4.2. L'effet de Na₂SO₄

Le tableau 6 et la figure 6 illustrent la vitesse de corrosion de l'acier dans une solution de HCl 1M sans et avec l'addition des Na₂SO₄ à différentes concentrations, comprises entre 0 et 0.1M. La température de la solution est maintenue à 25°C.

L'analyse des résultats obtenus montrent que la vitesse de corrosion augmente faiblement, ce qui signifie que les sulfates ont un faible effet sur la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M.

Tableau 6 : l'effet de Na₂SO₄ sur la corrosion d'acier en milieu HCl 1M à 25°C.

C (M)	W (mg/cm ² .h)	E %
0	1.195	-
10 ⁻⁴	1.332	-11.49
5.10 ⁻⁴	1.305	-9.19
10 ⁻³	1.332	-11.49
5.10 ⁻³	1.319	-10.34
10 ⁻²	1.277	-6.90
5.10 ⁻²	1.374	-14.94
10 ⁻¹	1.332	-11.49

3.4.3. L'effet de $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Le tableau 7 et la figure 6 illustrent la vitesse de corrosion de l'acier dans HCl 1M sans et avec l'addition de Na_3PO_4 à des concentrations variant de 0 à 0.1M. À 25°C.

Tableau 7 : l'effet de $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ sur la corrosion d'acier en milieu HCl 1M à 25°C.

C (M)	W (mg/cm ² .h)	E %
0	1.195	-
10^{-4}	1.390	-32.18
5.10^{-4}	1.593	-33.33
10^{-3}	1.511	-26.43
5.10^{-3}	1.428	-19.54
10^{-2}	1.195	0
5.10^{-2}	1.181	1.15
10^{-1}	1.113	6.90

L'addition de Na_3PO_4 fait augmenter la vitesse de corrosion de l'acier en HCl 1M à faible concentration jusqu'à 5.10^{-4}M , et après cette concentration la vitesse de corrosion diminue.

3.4.4. L'effet de NaNO_3

Le tableau 8 et la figure 6 illustrent les valeurs de la vitesse de corrosion de l'acier dans un milieu de HCl 1M sans et avec l'addition des NaNO_3 à différentes concentrations, comprises entre 0 - 0.1M, la température de la solution est maintenue à 25°C.

Nous remarquons que les nitrates augmentent la vitesse de corrosion de l'acier en milieu HCl 1 M

Tableau 8 : l'effet de NaNO_3 sur la corrosion d'acier en milieu HCl 1M à 25°C .

C (M)	W ($\text{mg}/\text{cm}^2.\text{h}$)	E %
0	1.195	-
10^{-4}	1.319	-10.34
5.10^{-4}	1.346	-12.64
10^{-3}	1.360	-13.79
5.10^{-3}	1.391	-16.32
10^{-2}	1.442	-20.70
5.10^{-2}	1.538	-28.73
10^{-1}	1.648	-37.93

3.4.5. L'effet de Na_2CrO_4

Le tableau 9 et la figure 6 représentent la vitesse de corrosion de l'acier en milieu de HCl 1M sans et avec l'addition des différentes concentrations de Na_2CrO_4 . La température de la solution est 25°C .

Tableau 9 : l'effet de Na_2CrO_4 sur la corrosion d'acier en milieu HCl 1M à 25°C .

C (M) m (mg)	W ($\text{mg}/\text{cm}^2.\text{h}$)	E %
0	1.195	-
10^{-4}	1.181	1.15
5.10^{-4}	1.236	-3.44
10^{-3}	1.263	-5.75
5.10^{-3}	1.236	-3.44
10^{-2}	1.483	-24.13
5.10^{-2}	4.890	-309.19
10^{-1}	10.865	-809.19

Nous remarquons qu'un effet très faible du Chromate sur la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M à des concentrations inférieures à 5.10^{-2}M , au-delà de cette concentration, on

constate une forte augmentation de la vitesse de corrosion de l'acier, elle atteint une valeur 4 fois supérieure au blanc pour une concentration de Na_2CrO_4 égale à $5 \cdot 10^{-2}\text{M}$, et une valeur 7 fois supérieure de $[\text{Na}_2\text{CrO}_4] = 10^{-1}\text{M}$

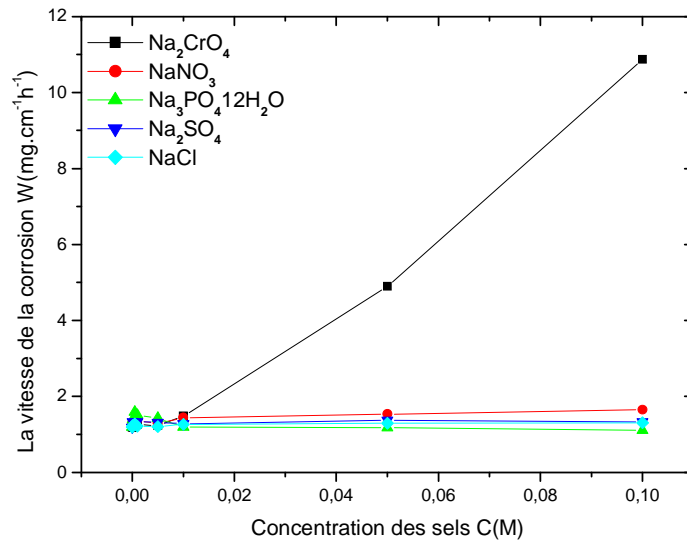


Figure 6 : La variation de la vitesse de corrosion d'acier en milieu HCl 1M à 25°C en fonction de la concentration des sels, mesuré après 2h d'immersion.

4. Etude du pouvoir inhibiteur des amines sur la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M

4.1. L'effet de composés aminés sur la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M

Le but de cette étude est de déterminer l'effet de quelques composés aminés sur l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique molaire.

L'évolution de propriétés de la corrosion de l'acier par différents composés testés a été réalisée à l'aide de la méthode gravimétrique. Les conditions expérimentales utilisées sont décrites:

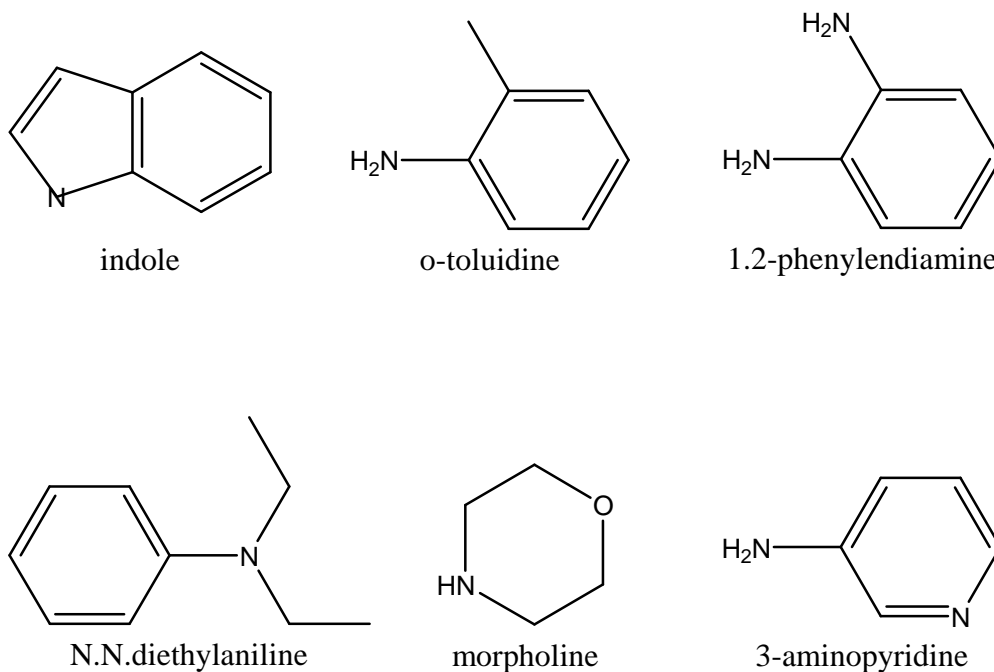
- Concentration de l'acide HCl 1M
- La température de la solution 25°C
- La gamme de concentration des composés testés varie entre $5 \cdot 10^{-4}$ à $5 \cdot 10^{-3}\text{M}$.

Tableau 10: les valeurs de la vitesse de corrosion (W) mesure après 2h et du pourcentage de l'efficacité inhibitrice (E%) calculées à partir des mesures gravimétriques.

C (M)	5.10^{-4}		10^{-3}		5.10^{-3}	
	W(mg/cm ² .h)	E %	W(mg/cm ² .h)	E %	W(mg/cm ² .h)	E %
diethylamine	1.346	-12.64	0.906	24.13	0.631	47.13
pentylamine	1.538	-28.73	0.769	35.63	0.741	37.93
m-toluidine	1.565	-31.04	1.277	-6.9	0.824	31.03
dimethylamine	1.593	-33.33	1.112	6.8	0.934	21.84
glycine	1.552	-29.88	1.634	-36.78	1.263	-5.74
p-ansidine	1.359	-13.79	1.071	10.34	0.975	18.39
butylamine	1.456	-21.84	1.359	-13.79	0.865	27.58
4(DEA) pyridine	0.961	19.54	0.782	34.48	0.673	43.6
piperidine	1.538	-28.73	0.645	45.18	0.604	49.42
2-aminobenzophenone	1.332	-11.49	0.879	26.43	0.604	49.42
isopropylamine	1.565	-31.04	1.332	-11.49	1.236	-3.44
éthylamine	1.524	-27.58	1.359	-13.79	1.167	2.29
methylamine	1.744	-44.82	1.648	-37.93	1.153	3.45
Di n-butylamine	1.648	-37.93	1.483	-24.13	1.373	-14.94
triméthylamine	1.565	-31.04	1.565	-31.04	1.483	-24.13
N.methylaniline	1.222	-2.3	1.140	4.6	0.686	42.52
4-bromoaniline	1.456	-21.84	1.25	-4.6	0.673	43.68
2-indolecarboxylicacide	1.620	-35.63	1.401	-17.24	1.401	-17.24
aniline	1.332	-11.49	1.222	-2.3	1.181	1.15
2-chloropyridine	1.510	-26.43	1.291	-8.05	0.769	53.63
benzylamine	1.456	-21.84	1.208	-1.15	1.098	8.04
3.5dimethylaniline	1.538	-28.73	1.291	-8.05	1.085	9.19
4-nitroaniline	1.456	-21.84	1.153	3.45	1.016	14.6
diisopropylamine	1.332	-11.49	1.25	-4.6	1.153	3.45
2-aminobenzamide	1.277	-6.9	0.824	31.03	0.769	35.63
3-aminopyridine	0.961	19.54	0.728	39.08	0.521	56.32

N.N.diethylaniline	0.631	47.42	0.535	55.17	0.315	73.56
Morpholine	0.851	28.73	0.782	41.38	0.425	64.37
o-toluidine	0.892	25.29	0.673	43.68	0.412	65.52
1.2-phenyldiamine	0.837	29.88	0.728	39.08	0.453	62.07
Indole	0.506	47.69	0.356	70.13	0.054	95.4

Montre qu'il y a 6 produits dont l'efficacité est supérieure à 50 %, le meilleur taux atteint est de 95.4 % en présence de l'Indole $5.10^{-3}M$. Les 6 inhibiteurs sont : **Indole**, **O-Toluidine (O-TOL)**, **1.2-Phenyldiamine (1.2-PDA)**, **N.N.Diethylaniline (N.N.DEA)**, **Morpholine (MOR)**, **3-Aminopyridine (3-AP)**.



4.2.L'effet de la concentration de l'inhibiteur

4.2.1. L'étude gravimétrique

L'étude de l'action inhibitrice des composés aminés testés sur la tenue à la corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique 1M à 25°C, est réalisée par gravimétrie pour une durée d'immersion de 2h.

Tableau 11: les valeurs de la vitesse de corrosion (W) et de l'efficacité inhibitrice E% pour différentes concentrations des inhibiteurs dans un milieu HCl 1 M.

	C_{inh} (M)	W (mg/cm ² .h)	E %
blanc	0	1.195	-
3-AP	5×10^{-4}	0.961	19.54
	7.5×10^{-4}	0.879	26.44
	10^{-3}	0.728	39.08
	2.5×10^{-3}	0.632	47.13
	5×10^{-3}	0.522	56.32
N.N.DEA	5×10^{-4}	0.604	47.42
	7.5×10^{-4}	0.631	49.42
	10^{-3}	0.535	55.17
	2.5×10^{-3}	0.384	67.82
	5×10^{-3}	0.178	73.56
MOR	5×10^{-4}	0.852	28.73
	7.5×10^{-4}	0.838	29.88
	10^{-3}	0.783	41.38
	2.5×10^{-3}	0.522	56.32
	5×10^{-3}	0.426	64.37
O-TOL	5×10^{-4}	0.893	25.29
	7.5×10^{-4}	0.797	33.33
	10^{-3}	0.673	43.65
	2.5×10^{-3}	0.577	51.72
	5×10^{-3}	0.419	65.52
1.2 PDA	5×10^{-4}	0.838	29.88
	7.5×10^{-4}	0.810	32.18
	10^{-3}	0.728	39.08
	2.5×10^{-3}	0.577	51.72
	5×10^{-3}	0.453	62.07
indole	5×10^{-4}	0.506	57.69
	7.5×10^{-4}	0.396	66.78
	10^{-3}	0.356	70.13

	2.5×10^{-3}	0.137	88.50
	5×10^{-3}	0.055	95.40

Ainsi, l'addition des amines testées en milieu corrosif s'accompagne d'une diminution de la vitesse de la corrosion. Cette diminution est d'autant plus remarquable que la concentration en inhibiteur est élevée. En effet, E% des amines étudiés augmente avec l'accroissement de sa concentration en milieu acide. Cette variation est illustrée sur la figure 7. L'efficacité d'inhibition atteinte est de : 95.4, 62.07, 65.52, 64.37, 73.56, 56.32 pour : Indole, 1.2-PDA, O-TOL, MOR, N.N.DEA, 3-AP respectivement à concentration $5.10^{-3}M$.

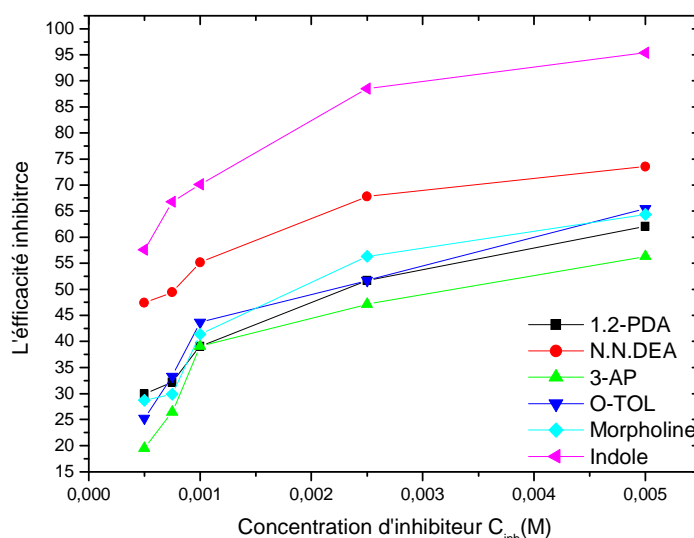


Figure 7 : La variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de l'inhibiteur

4.2.2. Etude électrochimique

L'évaluation de l'efficacité déterminée par perte de poids, ne permet par l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Cependant les techniques électrochimiques constituent une méthode plus complète puisqu'elles étudient la base même du phénomène de corrosion, le processus électrochimique, l'aspect quantitatif de ces techniques (courbe de polarisation à vitesse de balayage modérée, spectroscopie d'impédance électrochimique...) permet d'accéder à des vitesses de réaction et des valeurs de paramètres

physiques décrivant l'état du système (capacité de double couche, résistance de transfert de charge, capacité du film...)

La méthode électrochimique utilisée dans notre travail est la méthode électrochimique stationnaire (courbes de polarisation).

Les courbes de polarisation sont obtenues en mode potentiodynamique. Les mesures sont réalisées dans une cellule en verre pyrex à trois électrodes thermostatées et à double paroi avec une électrode auxiliaire de platine (CE) et une électrode au calomel Saturée (ECS) (tacussel XR100) comme électrode de référence et l'acier comme électrode de travail) (ET)

L'électrode de travail sous forme rectangle en acier. 0.3 cm² de la surface de l'électrode est en contact avec la solution désaérée avec barbotage d'azote pendant 30 minutes, dont l'extrémité est placée près de l'électrode de travail pour minimiser l'influence de la chute ohmique.

Le balayage de potentiel est réalisé par un potentiostat /galvanostat Radiomètre (PG P201) relié à un ordinateur PC (HP vecteur 5/75) qui, permet l'acquisition des données qui sont traitées grâce au logiciel volta master1), les courbes de polarisation anodique et cathodique, potentiodynamiquement, sont enregistrées à une vitesse de balayage de 5 mV.s⁻¹ et -550 à -300 mV. Après 30 min d'immersion de l'électrode dans la solution, les pentes de Tafel cathodique (bc) et anodique (ba) et les densités de courant de corrosion sont obtenues graphiquement par l'intersection des droites de Tafel anodique et cathodique extrapolées au potentiel de corrosion en estimant que la cinétique des réactions électrochimiques responsable de la corrosion est limitée par l'étape de transfert de charge d'efficacité inhibitrice E% peut aussi être calculée en appliquant la relation.

$$E \% = \frac{i_{\text{corr}} - i_{\text{corr,inh}}}{i_{\text{corr}}} \times 100$$

Dans laquelle i_{corr} et $i_{\text{corr,inh}}$ sont les densités de courant de corrosion de l'acier respectivement en l'absence et en présence d'inhibiteur.

Les courbes de polarisation en absence et en présence des inhibiteurs à différentes concentration en milieu HCl 1M à 25°C, sont présentées sur la figure 8, l'évolution des courbes $\log(I) = f(E)$ en fonction de la concentration en inhibiteur est sensiblement identique.

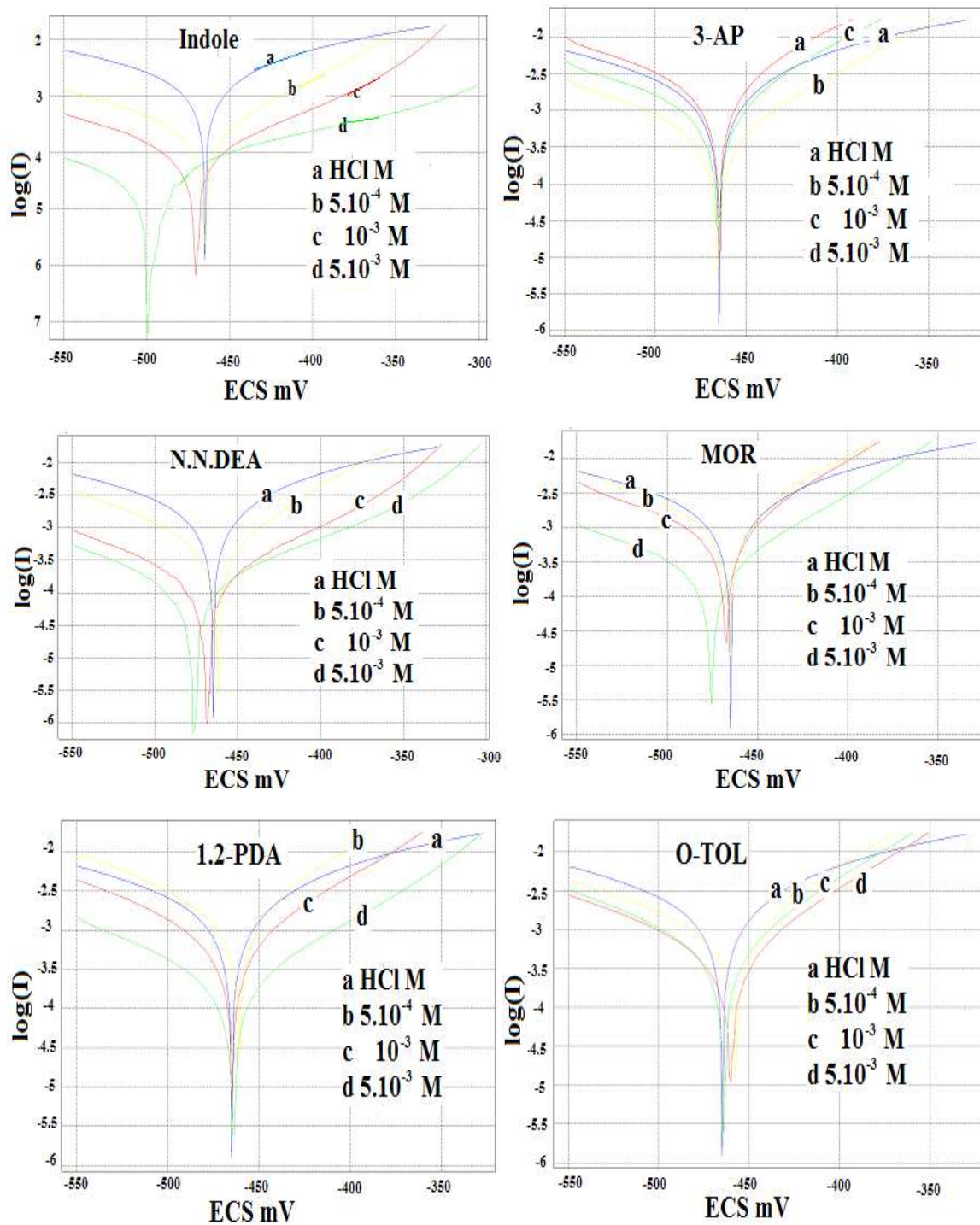
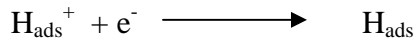


Figure 8 : courbe de polarisation de l'acier dans un milieu de HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations des inhibiteurs.

Dans le domaine cathodique, l'ajout des inhibiteurs testés induit une diminution du courant partiel cathodique (Figure 8). Néanmoins, la diminution du courant est proportionnelle à la

teneur en inhibiteur introduite et une valeur limite du courant de corrosion est obtenue dans le cas d'Indole à 5.10^{-3} M.

La réaction cathodique est la réduction du cation hydrogène. On admet que cette réaction nécessite deux étapes successives [23]. La première est la réaction de décharge (ou réaction de Volmer):



Les opinions diffèrent sur la seconde étape qui pourrait être soit purement chimique:



Soit électrochimique:



Dans notre cas, les courbes cathodiques se présentent sous forme de droites de Tafel indiquant que la réaction de réduction de l'hydrogène à la surface de l'acier se fait selon un mécanisme d'activation pure. L'ajout des inhibiteurs testés au milieu corrosif se traduit par une modification de pentes des droites de Tafel (bc) (Tableau 12). Ce résultat nous amène à suggérer que le mécanisme de réduction du proton est modifié par l'addition des amines [24].

Dans le domaine anodique, l'ajout des inhibiteurs testés provoque une diminution importante du courant partiel anodique (Figure 8). Ainsi, les amines testées peuvent être considérés comme des inhibiteurs mixtes.

Dans la région des faibles potentiels de polarisation, l'action des amines se traduit par une diminution des courants dans un domaine de potentiel très restreint, ainsi, la vitesse de dissolution de l'acier est contrôlée par les ions Cl^- avec des pentes de Tafel anodiques (ba) de l'ordre de 75 mV (Tableau 12) selon le mécanisme proposé par Chin et Nobe [25] :

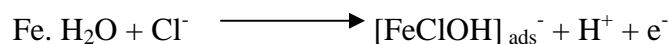




Tableau 12: paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations des amines étudiée à 25°C.

	C (M)	E (mV)	I (mA/cm ²)	ba(mV)	bc(mV)	E %
blanc		-465	1.5849	136.03	139.7	
Indole	5.10 ⁻⁴	-465.5	0.4805	60	118	69,68
	10 ⁻³	-470.5	0.2119	74.98	110.3	86,63
	5.10 ⁻³	-496.5	0.0307	90	123.5	98,06
3-AP	5.10 ⁻⁴	-465.1	1.7179	68.36	118	-8,39
	10 ⁻³	-465.5	1	73.5	136.5	36,90
	5.10 ⁻³	-465.4	0.5365	76.8	108.25	66,14
N.N.DEA	5.10 ⁻⁴	-462.4	0.7159	86	139.22	54,82
	10 ⁻³	-468.5	0.6000	83	106.45	62,14
	5.10 ⁻³	-477	0.2098	96	103.79	86,76
MOR	5.10 ⁻⁴	-465.5	1.2022	68.45	114.88	24,14
	10 ⁻³	-467.5	0.6918	56.81	106.06	56,35
	5.10 ⁻³	-475.3	0.4905	61.18	98.54	69,05
1.2-PDA	5.10 ⁻⁴	-460.7	1.6432	73.59	123.71	-3,67
	10 ⁻³	-464.6	0.8087	67.71	100	48,97
	5.10 ⁻³	-464.2	0.3719	77.26	104.9	76,53
O-TOL	5.10 ⁻⁴	-457.2	1	72.4	134.7	36,90
	10 ⁻³	-460.2	0.5081	61	110.6	67,94
	5.10 ⁻³	-464	0.4642	73.8	110.1	70,71

D'après les résultats obtenus dans le Tableau 12, nous pouvons conclure que:

- les densités de courant de corrosion (I_{corr}) diminuent au fur et à mesure que la concentration en inhibiteurs testés croît. Il est de même pour les vitesses de corrosion,

- l'addition de l'Indole, N.N.DEA, et Mor modifié les valeurs de E_{corr} .
- L'efficacité inhibitrice augmente avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur.
- l'Indole est plus efficace que les autres amines étudiées dans HC1 1M,
- l'étude par courbes de polarisation confirme également le caractère inhibiteur de la corrosion des amines étudiées obtenues précédemment à l'aide des mesures de perte de poids.

4.3. L'effet de la température

L'influence de la température sur l'efficacité des inhibiteurs organiques, notamment en milieu acide a fait l'objet de plusieurs articles ; lors de décapage et détartrage à haute température, pour enlever les produits de corrosion sur les installations métalliques, les inhibiteurs ont pour rôle de protéger ces dernières face aux attaques des acides [1-2].

Gomma a étudié l'effet de la température sur l'efficacité de plusieurs inhibiteurs de corrosion utilisés soit pour la protection de l'acier (par les acides tartriques et/ou malique en présence dans l'intervalle (35-55 °C) [1], soit pour la protection du cuivre (par le benzotriazole dans l'acide sulfurique dans l'intervalle (30-65 °C) [3]. Ces deux études ont révélé une diminution du pouvoir protecteur de l'inhibiteur avec une augmentation de la température. Chetouani et coll. ont abouti aux mêmes constatations lors de leurs essais sur l'action inhibitrice de composés organiques de type bipyrazolique [4] et de dérivés de la pyridazine [5] sur la corrosion du fer armco en milieu acide dans l'intervalle de température 20-80 °C.

En 1965, Radovici propose un classement des inhibiteurs reposant sur la comparaison des énergies d'activation obtenues en leur présence (E_a^i) ou non (E_a) [6]. Il distingue :

1. les inhibiteurs pour lesquels $E_a^i > E_a$, qui s'adsorbent sur le substrat par des liaisons de nature électrostatique (liaisons faibles). Ce type de liaisons sensibles à la température ne permet pas de lutter efficacement contre la corrosion quand la température augmente.

2. les inhibiteurs pour lesquels $E_a^i < E_a$. Ces inhibiteurs présentent, quant à eux, une augmentation du pouvoir protecteur avec la température. Les molécules organiques de

l'inhibiteur s'adsorbent à la surface métallique par liaisons fortes (chimisorption). Gomma rappelle que les inhibiteurs de cette catégorie sont les plus efficaces [3]. Putilova et coll. considèrent que l'augmentation du pouvoir protecteur avec l'augmentation de la température est due au changement de nature de l'adsorption : à des faibles températures, l'inhibiteur est adsorbé physiquement tandis que la chimisorption est favorisée à haute température [39].

3. les inhibiteurs pour lesquels $E_a^i = E_a$. Cette catégorie ne présente pas d'évolution du pouvoir protecteur avec la température ; très peu de composés appartiennent à cette dernière catégorie.

En général, la température a un effet important sur les phénomènes de corrosion : la vitesse de corrosion augmente lorsque la température d'essai augmente, et cette augmentation de température induit, de fait, des changements sur l'action des inhibiteurs [7]. Pour déterminer l'effet de ce facteur sur le pouvoir inhibiteur des composés aminés étudiés, nous avons effectué une étude dans l'intervalle de température 20-40°C à l'aide des mesures gravimétriques. Les courbes de l'effet de la température sans et avec addition des inhibiteurs en milieu HC11M, pour la concentration 5.10^{-3} M, est présentée sur la figure 9

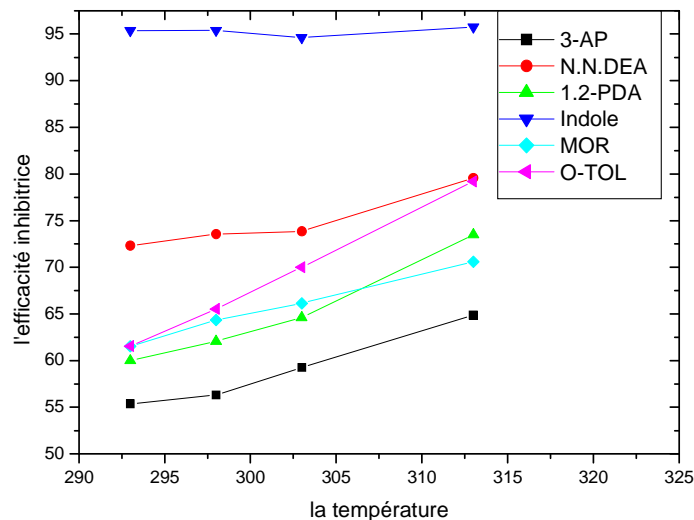


Figure 9 : L'évolution de la vitesse de corrosion de l'acier en milieu HCl 1M sans et avec l'inhibiteur à concentration 5.10^{-3} M fonction de la température.

Au vu des résultats obtenus, nous pouvons énoncer la remarque suivante:

L'augmentation de la vitesse de corrosion avec la température confirme l'augmentation des cinétiques de corrosion de l'acier avec ce paramètre,

Les valeurs de la vitesse de corrosion (W_{corr}), le taux de recouvrement (Θ) et l'efficacité inhibitrice en fonction de la température sont donnés dans le Tableau 13.

Le taux de recouvrement (Θ) est calculé à partir de la relation suivante :

$$W_{\text{corr(inh)}} = (1 - \Theta) W_{\text{corr}} + W_{\text{sat}}$$

Le réarrangement de cette équation donne :

$$\Theta = \frac{W_{\text{corr}} - W_{\text{corr(inh)}}}{W_{\text{corr}} - W_{\text{sat}}}$$

Où W_{corr} , $W_{\text{corr(inh)}}$ et W_{sat} sont les valeurs de la vitesse de corrosion de l'acier respectivement sans et avec addition de l'inhibiteur et quand la surface est entièrement couverte

Comme $W_{\text{corr}} \gg W_{\text{sat}}$ donc

$$\Theta = \frac{W_{\text{corr}} - W_{\text{corr(inh)}}}{W_{\text{corr}}}$$

Tableau 13 : influence de la température sur la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M sans et avec addition de l'inhibiteur à concentration $5.10^{-3}M$.

	T (°k)	W (mg/cm ² .h)	E %	Θ
blanc	293	0.989	-	-
	298	1.195	-	-
	303	1.789	-	-
	313	3.834	-	-
3-AP	293	0.398	55.38	0.5538
	298	0.522	56.32	0.5638
	303	0.728	59.23	0.5923
	313	1.346	64.87	0.6487
N .N.DEA	293	0.247	72.31	0.7231
	298	0.316	73.56	0.7356
	303	0.467	73.85	0.7385
	313	0.783	79.57	0.7957
morpholine	293	0.343	61.54	0.6154
	298	0.426	64.37	0.6437
	303	0.604	66.15	0.6615
	313	1.126	70.61	0.7061
o- toluidine	293	0.343	61.54	0.6154
	298	0.412	65.52	0.6552
	303	0.536	70	0.70
	313	0.797	79.21	0.7921
1.2 PDA	293	0.357	60	0.60
	298	0.453	62.07	0.6207
	303	0.632	64.61	0.6461
	313	1.016	73.48	0.7348
indole	293	0.041	95.38	0.9538
	298	0.055	95.4	0.954
	303	0.096	94.61	0.9461
	313	0.165	95.7	0.957

D'une manière générale, les valeurs de W_{corr} augmentent avec la température, que ce soit ou non en présence d'inhibiteur dans la solution (Tableau 13). L'évolution de la vitesse de corrosion dans la solution corrosive seule (HC1 1M) présente une croissance régulière et rapide, confirmant une dissolution métallique croissante avec l'augmentation de la température. En revanche, l'augmentation de la vitesse de corrosion en présence des inhibiteurs avec la température est largement faible que celle observée dans le cas du témoin. Ainsi, l'efficacité inhibitrice et le taux de recouvrement augmentent avec la température utilisée. Ce comportement a été expliqué par Ammar et coll. comme le résultat des interactions spécifiques possibles entre la surface de fer et l'inhibiteur [8]. Singh et coll. considèrent que l'augmentation de la température produit une augmentation de la densité électronique autour des centres d'adsorption, ce qui explique la meilleure efficacité inhibitrice [10]. Ivanov considère l'augmentation de E (%) avec la température comme le changement dans la nature du mode d'adsorption, l'inhibiteur est physisorbé à basses températures, alors que la chimisorption est favorisée à mesure que la température augmente [9].

Dans cette étude, la dépendance, de type Arrhenius, observée entre la vitesse instantanée de corrosion et la température, a été utilisée pour calculer la valeur de l'énergie d'activation (équation 3) :

$$W = k \exp \left(\frac{-E_a}{RT} \right) \quad (3)$$

Où E_a est l'énergie d'activation, R est la constante des gaz parfaits, k est une constante, T la température absolue et W la vitesse de corrosion.

La variation du $\ln W = f(1/T)$ est une droite pour les différentes températures sans et avec addition des inhibiteurs [45]. Nous pouvons donc calculer les énergies d'activation à partir de la relation d'Arrhenius. Les valeurs de E_a calculées pour les milieux sans et avec addition des inhibiteurs sont données dans le Tableau 14, l'inspection des données montre que l'énergie d'activation est inférieure en présence des inhibiteurs qu'en leur absence. D'ailleurs, les valeurs obtenues pour l'indole sont légèrement plus élevées que celles obtenues pour les autres.

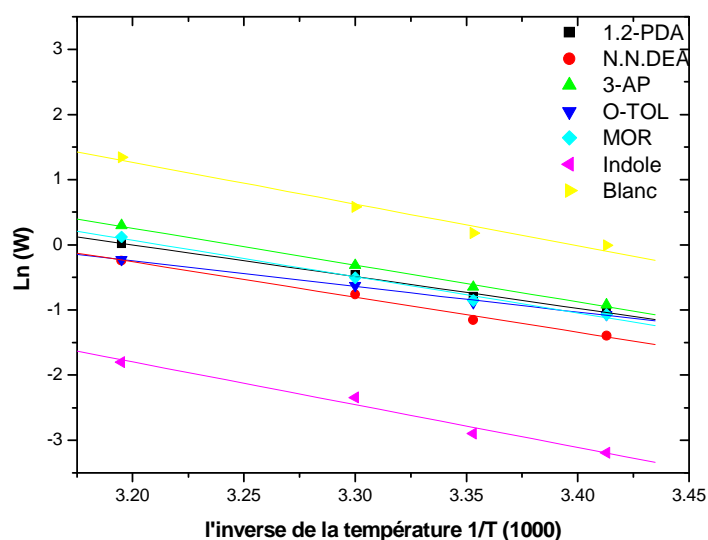


Figure 10 : la variation de ln (W) en fonction de l'inverse de la température.

La diminution des valeurs de E_a en présence des inhibiteurs est typique à la chimisorption de ces inhibiteurs sur la surface de l'acier [35]. Riggs et Hurd ont attribué la diminution de E_a à un déplacement de la réaction de corrosion de la partie découverte à la partie couverte de la surface métallique [46]. Schmid et Huang ont constaté que l'adsorption des molécules organiques stoppent les réactions partielles anodiques et cathodiques sur la surface d'électrode, et une réaction parallèle a lieu sur la partie couverte, mais que la vitesse de cette dernière est sensiblement moins rapide que sur la partie non couverte de la surface métallique [12].

Une formule alternative de l'équation d'Arrhenius (4) permet de déterminer l'enthalpie et l'entropie d'activation selon l'équation suivante [50]:

$$W = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_a^\circ}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_a^\circ}{R}\right) \quad (4)$$

Où h est la constante de Planck, N est le nombre d'Avogadro, ΔH_a° est l'enthalpie d'activation et ΔS_a° est l'entropie d'activation. La variation de $\ln(W/T)$ en fonction de l'inverse de la température est une droite, avec une pente de $(\Delta H_a^\circ/R)$ et une ordonnée à l'origine égale à $(\ln R/Nh + \Delta S_a^\circ /R)$ [45]. Nous pouvons donc calculer les valeurs de

ΔH_a° et ΔS_a° . Les valeurs des enthalpies ΔH_a° et des entropies ΔS_a° sont données dans le tableau 14. Les signes positifs des enthalpies (ΔH_a°) reflètent la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier. Les valeurs élevées et négatives de l'entropie ΔS_a° impliquent que le complexe actif dans l'étape déterminante de la vitesse représente une association plutôt qu'une dissociation, signifiant qu'il y a diminution du désordre lors de la transformation des réactifs en complexe active. [14]

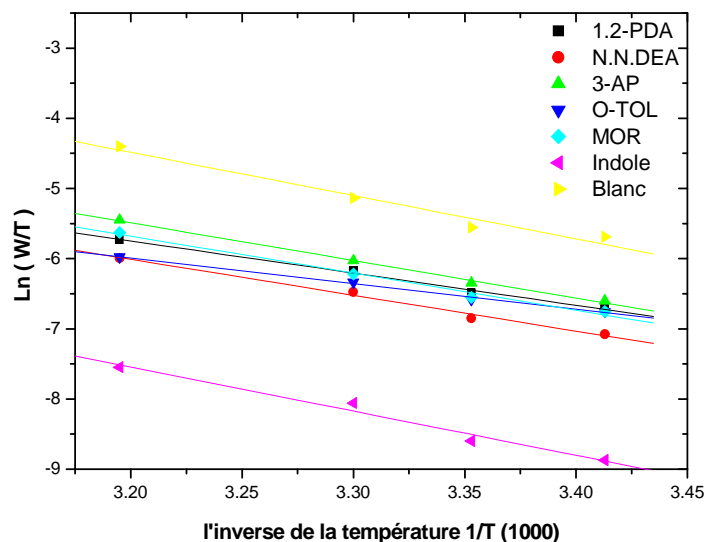


Figure 11 : la variation de $\ln (W/T)$ en fonction de l'inverse de la température.

Tableau 14 : paramètre d'activation E_a , ΔH_a° et ΔS_a° pour l'acier dans HCl 1M en absence et en présence d'inhibiteur.

	E_a (kj/mole)	ΔH_a° (kj/mole)	ΔS_a° (j/mole)
Blanc	53.2	51.13	-71.06
indole	53.83	51.29	-96.39
N.N.DEA	44.89	42.35	-111.85
1.2-PDA	39.48	37.96	-123.72
O-TOL	32.69	30	-150.75
3-AP	47.38	44.84	-99.33
MOR	46.34	43.34	-104.6

4.4. L'effet des sels sur les inhibiteurs de corrosion

4.4.1. L'effet de NaCl

Les valeurs de la vitesse de corrosion de l'acier ainsi que l'efficacité inhibitrice sont déterminés en milieu HCl 1M en présence des inhibiteurs à une concentration égale à 5.10^{-3} M et à différentes concentrations de NaCl.

La température est maintenue à 25°C, cette expérience a été réalisée par gravimétrie pour une durée d'immersion de 2h.

Les résultats sont regroupés dans le tableau 15.

Tableau 15 : les valeurs de la vitesse de corrosion W et l'efficacité inhibitrice E % de l'acier dans un milieu de HCl 1M en absence et en présence de différents inhibiteurs à concentration égale à 5.10^{-3} M et avec l'addition de différentes concentrations de NaCl. Et les valeurs de l'efficacité inhibitrice E` % par rapport au milieu de (HCl 1M+ NaCl)

	C (M)	m (mg)	W (mg/cm ² .h)	E %	E` %
Indole	0	0.4	0.055	95.4	--
	10^{-4}	0.5	0.068	94.25	94.44
	5.10^{-4}	0.8	0.110	90.8	91.39
	10^{-3}	1.0	0.137	88.5	88.76
	5.10^{-3}	1.0	0.137	88.5	88.63
	10^{-2}	1.2	0.165	86.2	86.95
	5.10^{-2}	1.5	0.206	82.75	84.04
	10^{-1}	1.6	0.220	81.61	83.15
O-TOL	0	3	0.412	65.52	--
	10^{-4}	3.5	0.481	59.77	61.11
	5.10^{-4}	3.8	0.522	56.32	59.13
	10^{-3}	4.1	0.536	52.87	53.93
	5.10^{-3}	4.5	0.618	48.27	48.86
	10^{-2}	5.1	0.700	41.38	44.56
	5.10^{-2}	5.4	0.742	37.93	42.55
	10^{-1}	5.4	0.742	37.93	43.15

3-AP	0	3.8	0.522	56.32	--
	10^{-4}	4.2	0.577	51.42	53.33
	5.10^{-4}	4.2	0.577	51.42	54.83
	10^{-3}	4.5	0.618	48.27	49.43
	5.10^{-3}	4.9	0.673	43.67	44.31
	10^{-2}	5.1	0.700	40.22	44.56
	5.10^{-2}	5.2	0.714	41.38	44.68
	10^{-1}	5.4	0.742	37.93	43.15
MOR	0	3.1	0.426	64.36	--
	10^{-4}	3.1	0.426	64.36	65.55
	5.10^{-4}	3.5	0.481	59.77	62.36
	10^{-3}	3.3	0.453	62.07	62.92
	5.10^{-3}	3.7	0.508	57.47	57.95
	10^{-2}	3.6	0.495	58.62	60.86
	5.10^{-2}	3.5	0.481	59.77	62.76
	10^{-1}	3.1	0.426	64.36	67.36
N.N.DEA	0	2.3	0.316	73.56	--
	10^{-4}	2.2	0.302	74.71	75.55
	5.10^{-4}	2	0.274	77.01	78.49
	10^{-3}	2.1	0.278	75.86	76.40
	5.10^{-3}	2	0.274	77.01	77.27
	10^{-2}	2.1	0.278	75.86	77.17
	5.10^{-2}	2.2	0.302	74.71	76.59
	10^{-1}	2.4	0.330	72.24	74.73
1.2-PDA	0	3.3	0.453	62.68	--
	10^{-4}	3.6	0.494	58.62	60
	5.10^{-4}	3.3	0.453	62.68	64.51
	10^{-3}	3.3	0.453	62.68	62.92
	5.10^{-3}	3.5	0.480	59.77	60.22
	10^{-2}	3.3	0.453	62.68	64.13
	5.10^{-2}	3.2	0.434	63.22	65.95
	10^{-1}	3.5	0.480	59.77	63.15

A partir de ces résultats nous pouvons faire les remarques suivantes :

- pour l'Indole, O-toluidine et 3-aminopyridine l'addition de NaCl fait augmenter de la vitesse de corrosion et diminue de l'efficacité inhibitrice E% et E' %.
- Pour le Morpholine, 1.2-phenyldiamine et N.N. diéthyleaniline nous remarquons qu'il n'y a pas d'effet de chlorure sur la corrosion de l'acier dans ce milieu corrosif.

La figure 12 représente les valeurs de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de NaCl dans un milieu de HCl 1M en absence et en présence de différents inhibiteurs.

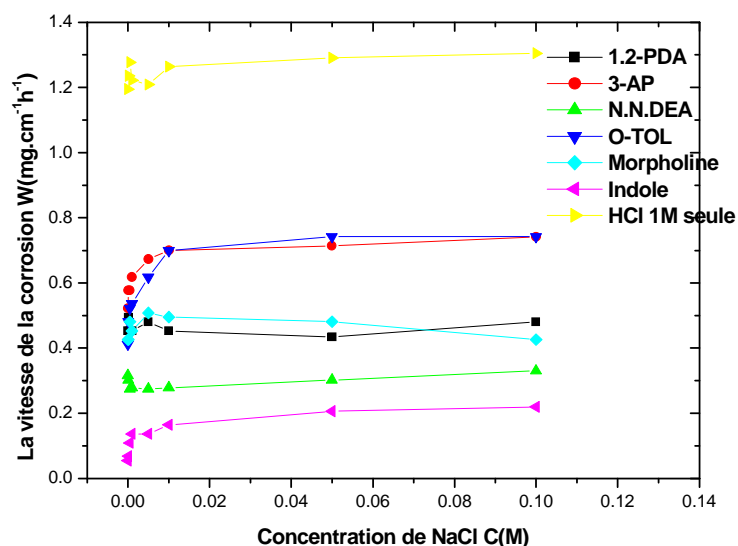


Figure 12 :l'influence de NaCl sur la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M à 25°C, en absence et en présence des inhibiteurs

4.4.2. l'effet de Na_2SO_4

L'étude de l'action des inhibiteurs en présence de différentes concentrations de Na_2SO_4 sur la corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique 1M à 25°C. Celle-ci effectuée par gravimétrie pour une durée d'immersion de 2h.

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 16.

Tableau 16 : les valeurs de la vitesse de corrosion W et l'efficacité inhibitrice E % de l'acier dans milieu de HCl 1M en absence et en présence de différents inhibiteurs à concentration égale à 5.10^{-3} M et avec l'addition de différentes concentrations de Na_2SO_4 . Et les valeurs de l'efficacité inhibitrice E` % par rapport au milieu de (HCl 1M+ Na_2SO_4).

	C (M)	m (mg)	W (mg/cm ² .h)	E %	E` %
Indole	0	0.4	0.055	95.4	--
	10^{-4}	0.8	0.110	90.8	91.75
	5.10^{-4}	1.0	0.137	88.5	89.47
	10^{-3}	1.2	0.165	86.2	87.62
	5.10^{-3}	1.2	0.165	86.2	87.5
	10^{-2}	1.6	0.219	81.6	82.79
	5.10^{-2}	1.5	0.206	82.75	85
	10^{-1}	1.7	0.233	80.45	82.47
O-TOL	0	3	0.412	65.52	--
	10^{-4}	3.9	0.535	55.17	59.79
	5.10^{-4}	4.2	0.576	51.72	55.78
	10^{-3}	4.1	0.563	52.87	57.73
	5.10^{-3}	4.5	0.618	48.27	53.12
	10^{-2}	4.9	0.673	43.67	47.31
	5.10^{-2}	5.4	0.742	37.93	46
	10^{-1}	5.5	0.755	36.78	43.29
3-AP	0	3.8	0.522	56.32	--
	10^{-4}	3.6	0.494	51.72	62.88
	5.10^{-4}	4.2	0.577	51.72	55.78
	10^{-3}	4.2	0.577	48.27	56.70
	5.10^{-3}	4.4	0.604	49.42	54.16
	10^{-2}	4.2	0.577	51.72	54.83
	5.10^{-2}	4.2	0.577	51.72	58
	10^{-1}	4.3	0.591	50.57	55.67
MOR	0	3.1	0.426	64.36	--
	10^{-4}	2.8	0.426	67.81	71.13
	5.10^{-4}	3.3	0.481	62.07	65.26

	10^{-3}	3.3	0.481	62.07	65.97
	5.10^{-3}	3.5	0.426	59.77	63.54
	10^{-2}	3.2	0.434	63.22	65.59
	5.10^{-2}	3.7	0.481	57.47	63
	10^{-1}	3.5	0.426	59.77	63.91
N.N.DEA	0	2.3	0.316	73.56	--
	10^{-4}	2.1	0.302	75.86	78.35
	5.10^{-4}	2.4	0.274	72.24	74.73
	10^{-3}	2.1	0.278	75.86	78.35
	5.10^{-3}	2.3	0.274	73.56	76.04
	10^{-2}	2	0.278	77.01	78.49
	5.10^{-2}	2.4	0.274	72.24	76
	10^{-1}	2.3	0.330	73.56	76.28
1.2-PDA	0	3.3	0,453	62,06	--
	10^{-4}	3.3	0,453	62,06	65,97
	5.10^{-4}	3.6	0,494	58,62	62,10
	10^{-3}	3.4	0,467	60,91	64,94
	5.10^{-3}	3.7	0,508	57,47	61,45
	10^{-2}	3.4	0,467	60,91	63,44
	5.10^{-2}	3.4	0,467	60,91	66
	10^{-1}	3.3	0,453	62,06	65,97

L'analyse des résultats montre les remarques suivantes :

- pour l'Indole et O-Toluidine nous observons une augmentation de la vitesse de corrosion de l'acier et une diminution de l'efficacité inhibitrice E% et E', après l'addition de Na_2SO_4 .
- Pour les autres inhibiteurs étudiés l'addition de Na_2SO_4 ne donne aucun d'effet sur la corrosion de l'acier, dans ce milieu.

➤ Pour N.N.DEA l'addition de Na_2SO_4 augmenté l'efficacité inhibitrice E%

La figure 13 donne les valeurs de la vitesse de corrosion de l'acier en fonction de la concentration de Na_2SO_4 en milieu de HCl 1M sans et avec l'addition de différents inhibiteurs.

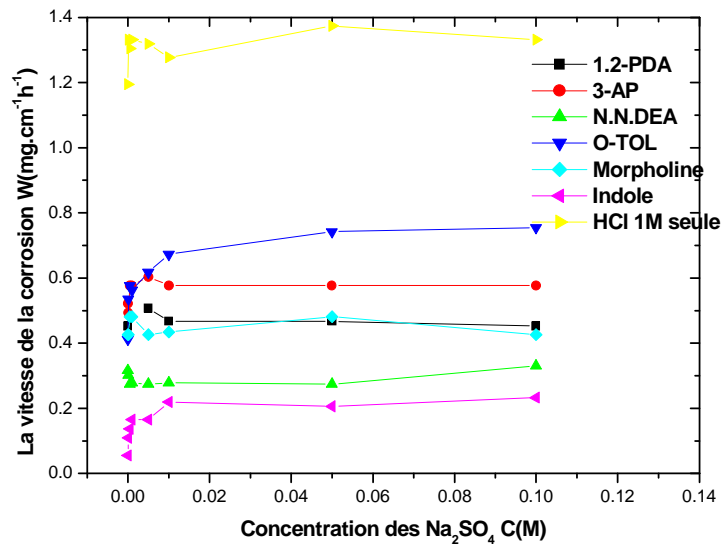


Figure 13 : l'influence de Na_2SO_4 sur la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M à 25°C, en absence et en présence des inhibiteurs.

4.4.3. l'effet de Na_3PO_4

L'action des inhibiteurs en présence de différentes concentrations de $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ sur la corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique 1M et à 25°C a été étudiée. Cette expérience a été effectuée par gravimétrie pour une durée d'immersion de 2h.

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 17.

Tableau 17 : les valeurs de la vitesse de corrosion W et l'efficacité inhibitrice $E\%$ de l'acier dans milieu de HCl $1M$ en absence et en présence de différents inhibiteurs à concentration égale à $5.10^{-3}M$ et avec l'addition de différentes concentrations de Na_3PO_4 . Et l'efficacité inhibitrice $E\%$ par rapport au milieu de (HCl $1M + Na_3PO_4$).

	C (M)	m (mg)	W (mg/cm ² .h)	E %	E` %
Indole	0	0.4	0.055	95.4	--
	10^{-4}	0	0	100	100
	5.10^{-4}	0.7	0.096	91.95	93.96
	10^{-3}	0.8	0.109	90.80	92.72
	5.10^{-3}	1.3	0.178	85.05	87.5
	10^{-2}	1.8	0.247	79.31	79.31
	5.10^{-2}	2.2	0.302	74.71	74.41
	10^{-1}	2.1	0.288	75.86	74.07
O-TOL	0	3	0.412	65.52	--
	10^{-4}	3.3	0.453	62.68	71.30
	5.10^{-4}	3.5	0.481	59.77	69.82
	10^{-3}	3.8	0.522	56.32	65.45
	5.10^{-3}	4.3	0.590	50.57	58.65
	10^{-2}	4.5	0.618	48.27	48.27
	5.10^{-2}	4.8	0.659	44.82	44.18
	10^{-1}	5	0.687	42.52	38.27
3-AP	0	3.8	0.522	56.32	--
	10^{-4}	4.1	0.536	52.87	64.34
	5.10^{-4}	4.3	0.591	50.57	62.93
	10^{-3}	4	0.549	54.02	63.63
	5.10^{-3}	4.1	0.536	52.87	60.57
	10^{-2}	4.3	0.591	50.57	50.57
	5.10^{-2}	4.6	0.632	47.12	46.51
	10^{-1}	4.3	0.591	50.57	46.91
MOR	0	3.1	0.412	64.36	--
	10^{-4}	3	0.522	65.52	73.91
	5.10^{-4}	3.4	0.481	60.91	70.68

	10^{-3}	3.4	0.467	60.91	69.09
	5.10^{-3}	3.4	0.467	60.91	67.30
	10^{-2}	3	0.412	65.52	65.51
	5.10^{-2}	4	0.549	54.02	53.48
	10^{-1}	3.6	0.494	58.62	55.55
N.N.DEA	0	2.3	0.316	73.56	--
	10^{-4}	2	0.274	77.01	82.60
	5.10^{-4}	2.5	0.343	71.26	78.44
	10^{-3}	2.6	0.357	70.11	76.36
	5.10^{-3}	2.5	0.343	71.26	75.96
	10^{-2}	2.6	0.357	70.11	70.11
	5.10^{-2}	2.6	0.357	70.11	69.76
	10^{-1}	2.4	0.330	72.24	70.37
1.2-PDA	0	3.3	0.453	62.68	--
	10^{-4}	3.6	0.494	58.62	68.69
	5.10^{-4}	3.2	0.439	63.21	72.41
	10^{-3}	3.2	0.439	63.21	70.90
	5.10^{-3}	3.2	0.439	63.21	69.23
	10^{-2}	3.1	0.425	64.36	64.36
	5.10^{-2}	3.5	0.481	59.77	59.30
	10^{-1}	3.5	0.481	59.77	56.79

L'examen de ces résultats permet de faire les conclusions suivantes :

- pour l'Indole l'addition de Na_3PO_4 se traduit par une diminution de la vitesse de corrosion à concentration 10^{-4}M , on atteint alors une efficacité de 100%, mais l'addition de Na_3PO_4 à concentration supérieure de 10^{-4}M fait augmenter de la vitesse de corrosion.
- Pour o-toluidine l'addition de Na_3PO_4 se traduit par une augmentation de la vitesse de corrosion et une diminution de l'efficacité inhibitrice.

- Pour les autres inhibiteurs étudiés l'addition de Na_3PO_4 ne donne aucun effet sur la corrosion de l'acier dans ce milieu.
- E' % augmenté avec l'ajoute de Na_3PO_4 10^{-4}M . mais on ajoute Na_3PO_4 à des concentrations supérieures à 10^{-4}M se traduit une diminution de E' %.

La figure 14 présente les valeurs de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de Na_3PO_4 dans un milieu de HCl 1M sans et avec l'addition de différents inhibiteurs.

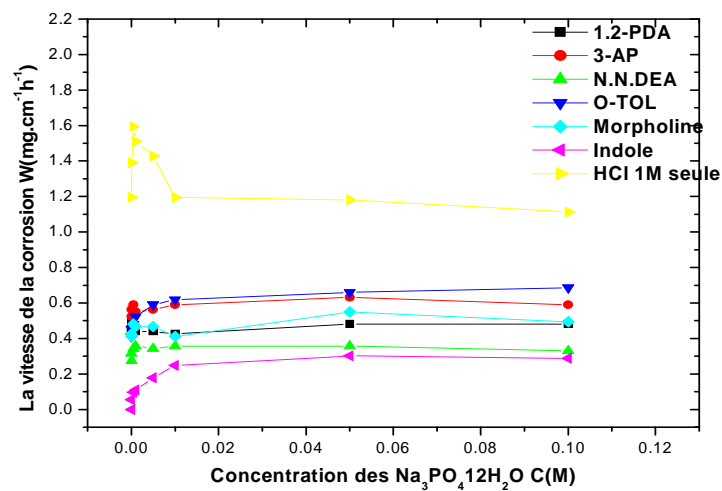


Figure 14 : l'influence de Na_3PO_4 sur la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M à 25°C, en absence et en présence des inhibiteurs

4.4.4. l'effet de NaNO_3

L'étude de l'action des inhibiteurs en présence de différentes concentrations de NaNO_3 sur la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique 1M à 25°C, cette étude a été effectuée par gravimétrie pour une durée d'immersion de 2h.

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 18.

Tableau 18: les valeurs de la vitesse de corrosion W et l'efficacité inhibitrice $E\%$ de l'acier dans milieu de HCl 1M en absence et en présence de différents inhibiteurs à concentration égale à $5.10^{-3}M$ et avec l'addition de différentes concentrations de $NaNO_3$. Et l'efficacité inhibitrice $E\%$ par rapport au milieu de (HCl 1M+ $NaNO_3$).

	C (M)	m (mg)	W (mg/cm ² .h)	E %	E` %
Indole	0	0.4	0.055	95.4	--
	10^{-4}	0.6	0.082	93.1	93.75
	5.10^{-4}	0.8	0.109	90.8	91.83
	10^{-3}	0.6	0.082	93.1	93.93
	5.10^{-3}	0.8	0.109	90.8	95.74
	10^{-2}	1.6	0.219	81.61	84.76
	5.10^{-2}	2.2	0.302	74.71	80.35
	10^{-1}	3.1	0.425	64.36	74.16
O-TOL	0	3.	0.412	65.52	--
	10^{-4}	4.6	0.631	47.12	52.08
	5.10^{-4}	5.3	0.728	39.08	45.91
	10^{-3}	5.6	0.769	35.63	43.43
	5.10^{-3}	5.8	0.797	33.33	38.29
	10^{-2}	5.8	0.797	33.33	44.76
	5.10^{-2}	6	0.824	31.03	46.42
	10^{-1}	8.5	1.167	2.3	29.16
3-AP	0	3.8	0.522	56.32	--
	10^{-4}	4	0.549	54.02	58.33
	5.10^{-4}	4.2	0.577	51.72	57.14
	10^{-3}	4.1	0.563	52.87	58.58
	5.10^{-3}	4.4	0.604	49.42	53.19
	10^{-2}	4.2	0.577	51.72	60
	5.10^{-2}	4.6	0.632	47.12	58.92
	10^{-1}	5.3	0.728	39.08	55.83
MOR	0	3.1	0.426	64.36	--
	10^{-4}	3.2	0.439	63.21	66.66
	5.10^{-4}	3.4	0.467	60.91	65.30

	10^{-3}	3.7	0.508	57.47	62.62
	5.10^{-3}	4.1	0.563	52.87	56.38
	10^{-2}	4.2	0.576	51.72	60
	5.10^{-2}	4.7	0.646	45.97	58.03
	10^{-1}	5.7	0.782	34.48	52.5
N.N.DEA	0	2.3	0.316	73.56	--
	10^{-4}	2.1	0.288	75.86	78.12
	5.10^{-4}	2.3	0.316	73.56	76.53
	10^{-3}	2	0.274	77.01	79.79
	5.10^{-3}	2.6	0.357	70.11	72.34
	10^{-2}	2.3	0.316	73.56	78.09
	5.10^{-2}	2.8	0.385	67.81	75
	10^{-1}	3.7	0.508	54.74	69.16
1.2-PDA	0	3.3	0.453	62.68	--
	10^{-4}	3.2	0.439	63.21	66.66
	5.10^{-4}	3.1	0.426	64.36	68.36
	10^{-3}	3.5	0.480	59.77	64.64
	5.10^{-3}	3.4	0.467	60.91	63.82
	10^{-2}	3.7	0.508	57.47	64.76
	5.10^{-2}	3.7	0.508	57.47	66.96
	10^{-1}	4.5	0.618	48.27	62.5

L'examen de ces résultats permet de faire les conclusions suivantes :

- pour l'Indole et 1.2 -phenylendiamine, l'addition de NaNO_3 à concentration inférieure à 5.10^{-3}M ne donne pas d'effet sur la corrosion de l'acier dans ce milieu. mais l'addition de NaNO_3 à concentration supérieure à celle-ci se traduit par une augmentation de la vitesse de corrosion en fonction de concentration de NaNO_3 .
- Pour le Morpholine et o-toluidine, l'addition de NaNO_3 fait augmenter la vitesse de corrosion et diminuer l'efficacité inhibitrice.

- Pour le 3-aminopyridine, l'addition de NaNO_3 à faible concentration jusqu'au 10^{-2}M ne donne pas d'effet sur la corrosion de l'acier dans ce milieu, mais lorsque on ajoute de NaNO_3 à concentration supérieure à 10^{-2}M on constate en effet une augmentation de la vitesse de corrosion de l'acier en fonction de concentration de NaNO_3 .
- pour l'Indole, O-TOL, l'addition de NaNO_3 se traduit une diminution de $E\%$ en fonction de la concentration de NaNO_3 , pour MOR, N.N.DEA se traduit une augmentation de $E\%$ à des concentrations inférieures à 10^{-2}M , et après de cette concentration $E\%$ diminué à croissance de la concentration.

La figure 15 présente les valeurs de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de NaNO_3 dans le milieu HCl 1M sans et avec l'addition de différents inhibiteurs.

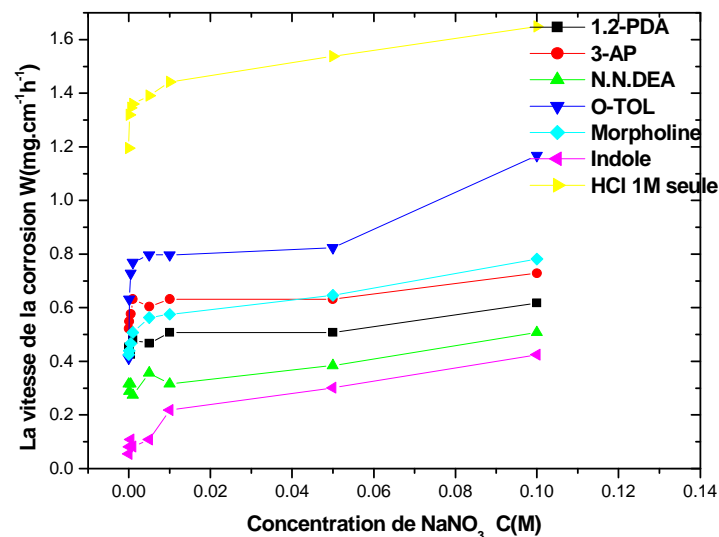


Figure 15 : l'effet de NaNO_3 sur la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M à 25°C , en absence et en présence des inhibiteurs.

4.4.5. l'effet de Na_2CrO_4

L'étude de l'action des inhibiteurs en présence de différentes concentrations de Na_2CrO_4 sur la corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique 1M est effectuée à 25°C , cette étude a été effectuée par gravimétrie pour une durée d'immersion de 2h.

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 19.

Tableau 19: les valeurs de la vitesse de corrosion W et l'efficacité inhibitrice E % de l'acier dans un milieu de HCl 1M en absence et en présence de différents inhibiteurs à concentration égale à 5.10^{-3} M et avec l'addition de différentes concentrations de Na_2CrO_4 . Et l'efficacité inhibitrice E` % par rapport au milieu de (HCl 1M+ Na_2CrO_4).

	C (M)	m (mg)	W (mg/cm ² .h)	E %	E` %
Indole	0	0.4	0.055	95.4	
	10^{-4}	0.4	0.110	95.4	95.34
	5.10^{-4}	0.8	0.178	90.8	91.11
	10^{-3}	1.2	0.165	86.2	86.95
	5.10^{-3}	1.8	0.247	79.31	80
	10^{-2}	2.6	0.357	70.11	75.92
	5.10^{-2}	28.1	3.860	-222.99	21.06
	10^{-1}	55.1	7.569	-533.33	30.34
O-TOL	0	3	0.412	65.52	--
	10^{-4}	3.3	0.453	62.68	61.62
	5.10^{-4}	3.6	0.494	58.62	60
	10^{-3}	3.5	0.481	59.77	61.95
	5.10^{-3}	6.9	0.948	20.68	23.33
	10^{-2}	7.7	1.057	11.49	28.70
	5.10^{-2}	30.6	4.203	-251.72	14.04
	10^{-1}	72.1	9.904	-728.73	8.84
3-AP	0	3.8	0.522	56.32	--
	10^{-4}	4.3	0.591	50.57	50
	5.10^{-4}	4.8	0.659	44.82	46.66
	10^{-3}	4.8	0.659	44.82	47.82
	5.10^{-3}	5.5	0.755	36.78	38.88
	10^{-2}	8	1.099	8.05	25.92
	5.10^{-2}	20	2.747	-129.88	43.82
	10^{-1}	45	6.181	-417.24	43.10
MOR	0	3.1	0.426	64.36	--
	10^{-4}	3.6	0.494	58.02	58.13

	5.10^{-4}	4	0.549	54.02	55.55
	10^{-3}	5	0.687	42.52	45.65
	5.10^{-3}	5.7	0.783	34.48	36.66
	10^{-2}	13.4	1.841	-54.02	-24.07
	5.10^{-2}	33.8	4.642	-288.50	5.056
	10^{-1}	79.7	10.947	-816.09	-0.75
N.N.DEA	0	2.3	0.316	73.56	--
	10^{-4}	2.1	0.288	75.86	75.58
	5.10^{-4}	2.1	0.288	75.86	76.66
	10^{-3}	2.3	0.316	73.56	75
	5.10^{-3}	3.6	0.494	58.62	60
	10^{-2}	5.2	0.714	40.22	51.85
	5.10^{-2}	35.3	4.848	-305.74	0.84
	10^{-1}	67.6	9.286	-677.01	14.53
1.2-PDA	0	3.3	0.453	62.68	--
	10^{-4}	3.3	0.453	62.68	61.62
	5.10^{-4}	3.4	0.467	60.91	62.22
	10^{-3}	3.3	0.453	62.68	64.13
	5.10^{-3}	3.7	0.508	57.47	58.88
	10^{-2}	3.8	0.522	56.32	64.81
	5.10^{-2}	24	3.297	-175.86	32.58
	10^{-1}	56.7	7.788	-551.72	28.31

L'analyse des résultats permet de faire les remarques suivantes :

- pour l'Indole, Morpholine, 3-aminopyridine, et o-toluidine, l'addition de Na_2CrO_4 provoque une forte augmentation de la vitesse de corrosion en fonction de l'augmentation de la concentration de Na_2CrO_4 et une diminution de l'efficacité inhibitrice.
- Pour N.N.diethylaniline et 1.2-phenylendiamine, l'addition de Na_2CrO_4 à faibles concentrations jusqu'à 10^{-3}M ne donne pas d'effet sur la corrosion dans ce milieu, mais en ajoutant Na_2CrO_4 à des concentrations supérieures à 10^{-3}M on remarque

une forte augmentation de la vitesse de corrosion de l'acier et une diminution de l'efficacité inhibitrice.

- E% diminue en fonction de la concentration de Na_2CrO_4 pour l'Indole, O-TOL, 3-AP, MOR. et Pour N.N.DEA, 1.2-PDA l'ajoute de Na_2CrO_4 à des concentrations inférieure de 10^{-3}M E% presque la même et après l'ajout des concentrations supérieures de cette concentration E% diminue en fonction de la concentration.
- Le meilleur inhibiteur étudié dans milieu de ($\text{HCl } 1\text{M} + \text{Na}_2\text{CrO}_4 10^{-1}\text{M}$) ce 3-AP, il atteint une valeur de 43.1% à concentration de 5.10^{-3}M .

La figure 16 présente les valeurs de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de Na_2CrO_4 dans le milieu $\text{HCl } 1\text{M}$ sans et avec l'addition de différents inhibiteurs.

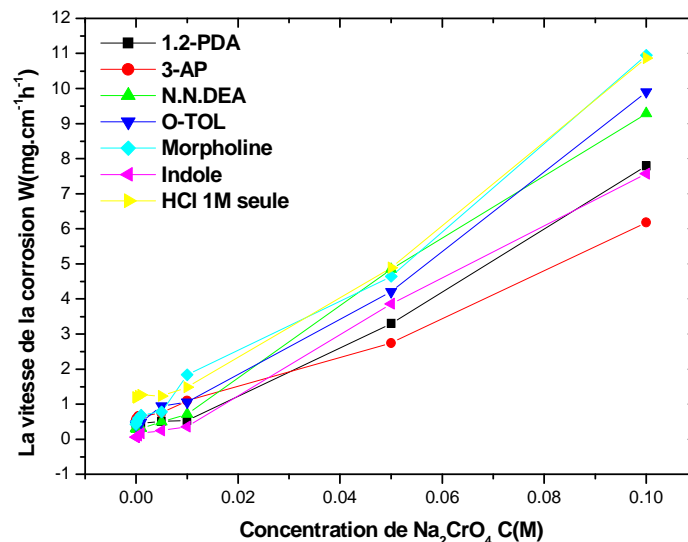


Figure 16: l'influence de Na_2CrO_4 sur la corrosion de l'acier en milieu $\text{HCl } 1\text{M}$ à 25°C , en absence et en présence des inhibiteurs

4.5. Isotherme d'adsorption :

Les valeurs de taux de recouvrement (Θ) pour différentes concentrations des inhibiteurs obtenues à partir des mesures de la perte de poids dans le domaine de température étudié ($20-40^\circ\text{C}$) (Tableau 13), ont été utilisées pour déterminer l'isotherme correspondant au processus d'adsorption des inhibiteurs. Ainsi, différentes isothermes comprenant Langmuir, Temkin et Framkin ont été testées afin de trouver l'isotherme d'adsorption

convenable. Ces isothermes d'adsorption ont été utilisées pour d'autres inhibiteurs [15]. Selon ces isothermes, θ est relié à la concentration en inhibiteur C_{inh} par les équations suivantes :

$$\frac{1 - \theta}{\theta} = KC_{inh} \quad \text{Isotherme d'adsorption de Langmuir}$$

$$\exp(-2a\theta) = KC_{inh} \quad \text{Isotherme d'adsorption de Temkin}$$

$$\frac{1 - \theta}{\theta} \exp(-2a\theta) = KC_{inh} \quad \text{Isotherme d'adsorption de Frankin}$$

Où a est une constante d'interaction entre particules adsorbées, K est la constante d'équilibre du processus d'adsorption et C_{inh} la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

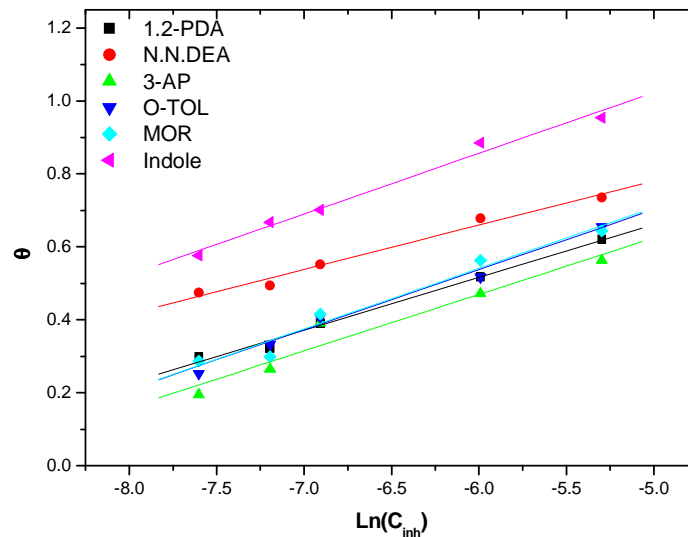


Figure 17: Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier dans HCl 1M en présence des inhibiteurs à 25°C

Les valeurs de Θ sont présentées graphiquement selon l'isotherme d'adsorption convenable. Les courbes Θ en fonction de $\ln(C_{inh})$ sont linéaires pour les inhibiteurs examinés (Figure 17), cela montre que l'adsorption des inhibiteurs sur la surface de l'acier en milieu chlorhydrique obéit à l'isotherme d'adsorption de Temkin.

L'étude des inhibiteurs à différentes températures en milieu chlorhydrique détermine les valeurs de taux de recouvrement Θ pour chaque température, en utilisant l'isotherme d'adsorption convenable, afin de déterminer les valeurs de la constante d'équilibre (K) calculées (Tableau 20).

K est lié à l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG°_{ads}) par l'équation suivante :

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

La valeur 55,5 est la concentration de l'eau en solution (mol.l^{-1}) [17]. L'énergie libre standard d'adsorption (ΔG°_{ads}) peut donc être calculée et sa variation en fonction de la température permet de calculer l'enthalpie standard d'adsorption (ΔH°_{ads}), l'entropie standard d'adsorption (ΔS°_{ads}) peut être donc calculée par l'équation suivante :

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = \Delta H^{\circ}_{ads} - T \Delta S^{\circ}_{ads}$$

L'évolution de ΔG°_{ads} en fonction de la température est linéaire, indiquant la bonne corrélation entre les paramètres thermodynamiques (Figure 18). Les données thermodynamiques obtenues pour les inhibiteurs, en utilisant l'isotherme d'adsorption sont données dans le Tableau 20.

Les valeurs négatives de ΔG°_{ads} indiquent la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique. Généralement, les valeurs de ΔG°_{ads} , voisines de -20 kJ mol^{-1} ou moins négatives, sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé (adsorption physique), alors que celles proches de -40 kJ mol^{-1} ou plus négatives impliquent un transfert de charges entre les molécules organiques et la surface métallique (chimisorption) [18,19].

Les valeurs de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ calculées sont proches de -40 kJ mol^{-1} dans le cas des inhibiteurs, montrant que ces inhibiteurs sont chimisorbes sur la surface métallique (Tableau 20).

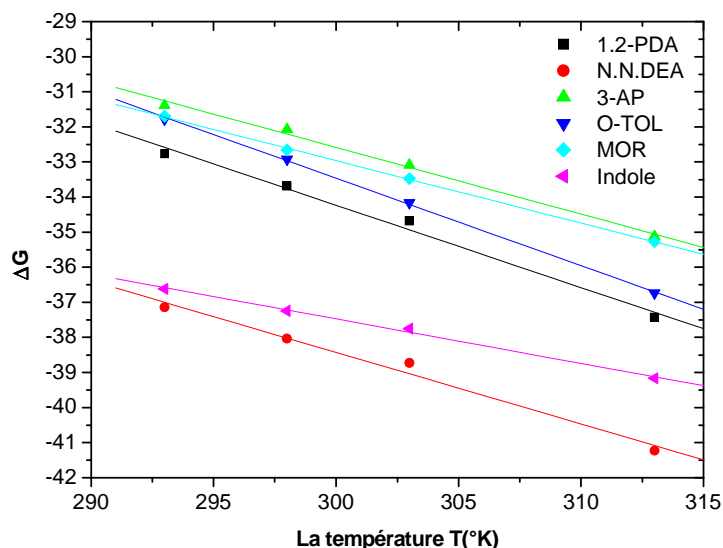


Figure 18: Variation de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ en fonction de la température

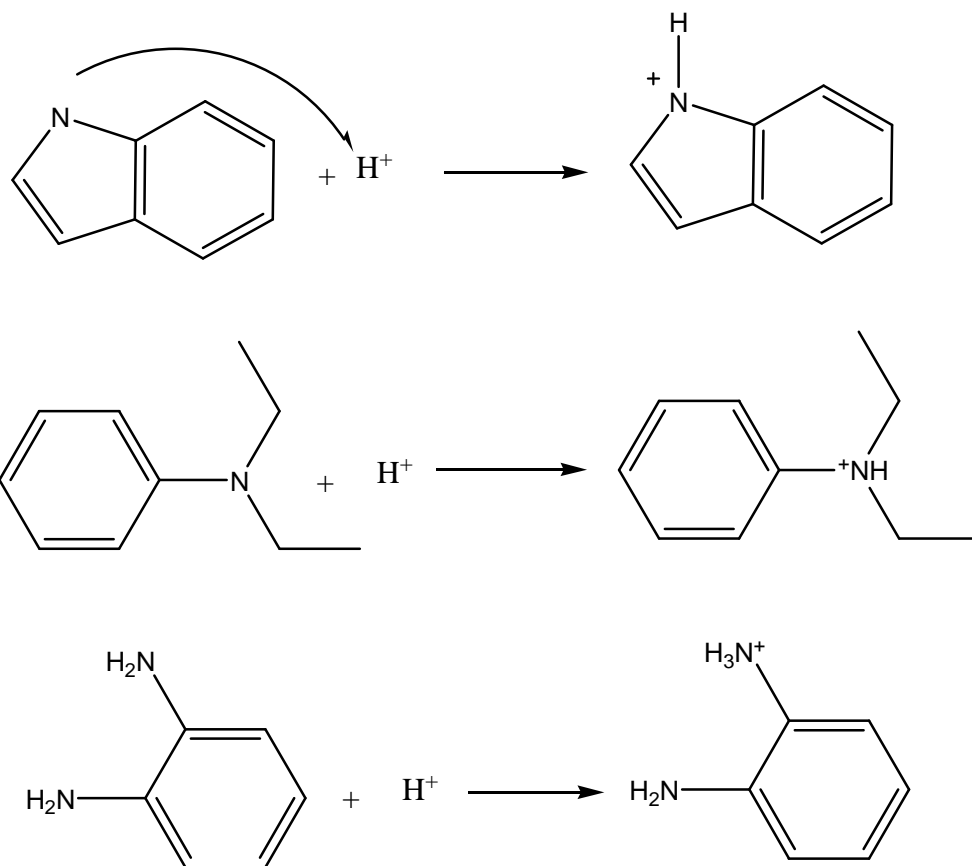
Les valeurs des paramètres thermodynamiques d'adsorption, peuvent fournir des informations sur le mécanisme d'inhibition de corrosion. Tandis qu'un processus endothermique d'adsorption ($\Delta H^{\circ}_{\text{ads}} > 0$) est attribué à la chimisorption [20], un processus exothermique d'adsorption ($\Delta H^{\circ}_{\text{ads}} < 0$) peut impliquer la physisorption et/ou la chimisorption. Dans notre cas, les valeurs calculées de $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$ sont égales à 0.575, 22.780, 36.236, 41.28, 24.451, 20.412 kJ mol^{-1} pour l'Indole, le N.N.DEA, le 1.2-PDA, l'O-TOL, le 3-AP, le MOR, respectivement, indiquant que ces inhibiteurs sont chimisorbes sur la surface métallique. Les valeurs de $\Delta S^{\circ}_{\text{ads}}$ en présence des inhibiteurs sont élevées et positives, traduisant une augmentation du désordre qui intervient lors de la formation du complexe métal / espèces adsorbées [19].

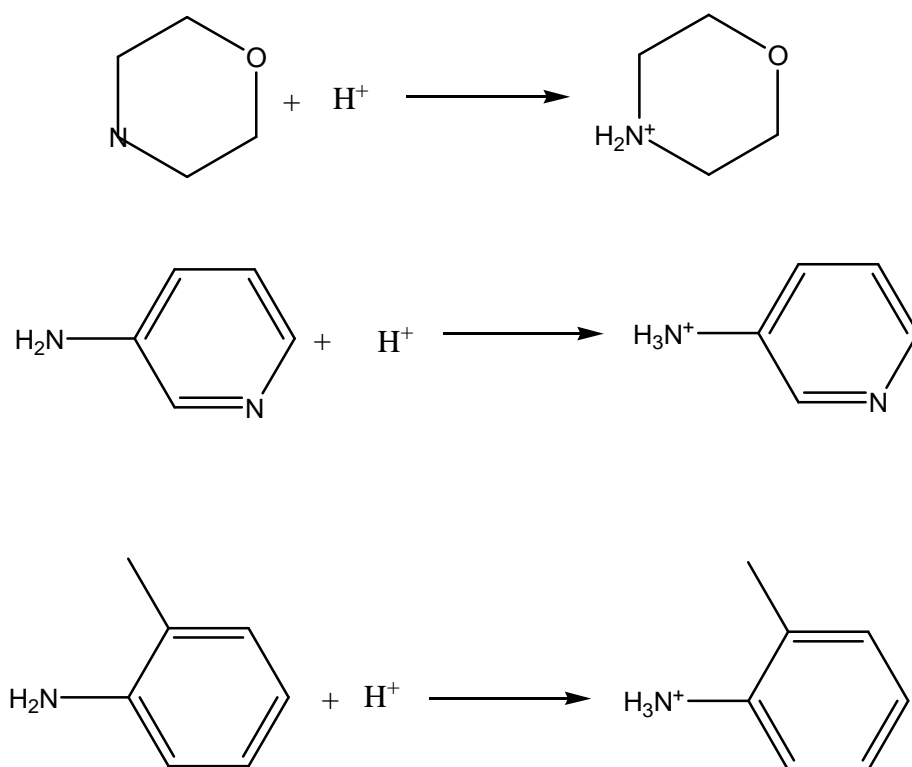
Tableau 20 : paramètres thermodynamiques d'adsorption des inhibiteurs utilisé dans HCl 1M pour différentes températures.

	T (°K)	K (M ⁻¹)	ΔG°_{ads} (kj/mole)	ΔH°_{ads} (kj/mole)	ΔS°_{ads} (kj/mole)
Indole	293	61250	-36.617	0.575	126
	298	61323	-37.245		
	303	58483	-37.751		
	313	62437	-39.167		
N.N.DEA	293	76076	-37.145	22.780	204
	298	84305	-38.033		
	303	86338	-38.731		
	313	138136	-41.232		
1.2-PDA	293	12610	-32.769	36.236	234
	298	14548	-33.682		
	303	17337	-34.689		
	313	31992	-37.427		
O-TOL	293	8399	-33.780	41.28	249
	298	10696	-32.075		
	303	14041	-34.158		
	313	24566	-36.740		
3-AP	293	7153	-31.389	24.451	190
	298	7601	-32.075		
	303	9173	-33.086		
	313	13204	-35.126		
MOR	293	8106	-31.693	20.412	178
	298	9610	-32.656		
	303	10697	-33.473		
	313	13989	-35.276		

4.6. Mécanisme des inhibiteurs sur la corrosion

Il n'existe pas de mode d'action unique des inhibiteurs de corrosion, un même composé aura d'ailleurs souvent un mécanisme d'action qui sera fonction du système de corrosion (métal+solution) en présence duquel il se trouvera. Généralement deux modes d'adsorption peuvent être considérés l'adsorption physique et la chimisorption, le processus d'adsorption physique exige la présence d'une surface métallique électriquement chargée et des espèces chargées dans la solution, le processus de chimisorption implique un transfert de charge entre des inhibiteurs et la surface métallique ce qui est possible en cas de charges positives aussi bien que de charges négatives sur la surface métallique. La présence d'un métal de transition possède des orbitales vacantes avec un inhibiteur ayant des électrons π et des amines étudiées avec des électrons non liants, facilite cette adsorption [21,22]. Dans le milieu chlorhydrique les amines étudiées existent sous forme protonée : Les cations obtenus sont stabilisés par l'effet donneur des atomes de l'azote qui deviennent positifs (figure), favorisant ainsi l'adsorption sur les sites négatifs du métal.





4.7. Conclusion :

- La vitesse de corrosion en milieu de HNO_3 est plus grande par rapport aux autres acides étudiés.
- La vitesse de corrosion augmente en fonction de la concentration de l'acide.
- La vitesse de corrosion augmente en fonction de la température.
- L'addition de $NaCl$ dans une solution de HCl 1 M ne donne aucun effet sur la corrosion de l'acier.
- L'addition de Na_2SO_4 , Na_3PO_4 , $NaNO_3$, Na_2CrO_4 en milieu de HCl 1M provoque une augmentation de la vitesse de corrosion.
- Na_2CrO_4 augmente fortement la vitesse de corrosion par rapport aux autres sels étudiés.
- L'efficacité inhibitrice de l'Indole, le N.N.DEA, le MOR, le 1.2-PDA, le 3-AP, l'O-TOL est supérieure à 50 %. Le meilleur taux atteint est de 95.4% en présence de l'Indole à concentration égale de $5.10^{-3}M$.
- L'efficacité inhibitrice augmente en fonction de la concentration de l'inhibiteur.
- L'efficacité inhibitrice augmente en fonction de la température.

- L'énergie d'activation pour les inhibiteurs étudiés est inférieure au blanc. Donc l'adsorption des inhibiteurs sur le métal suivant le mode d'adsorption chimique (liaison forte).
- L'isotherme d'adsorption des inhibiteurs étudiés sur la surface l'acier suit le modèle de l'isotherme Temkin.
- L'addition de NaCl, Na₂SO₂, Na₃PO₄ dans un milieu de HCl 1M en présence d' Indole ou O-TOL augmente la vitesse de corrosion de l'acier.
- L'addition de NaCl, Na₂SO₄, Na₃PO₄ dans un milieu de HCl 1 M en présence de (1.2 – PDA, N.N.DEA, MOR) ne donne aucun effet sur la corrosion de l'acier.
- L'addition de NaCl dans un milieu de HCl 1M en présence de 3-AP provoque une augmentation de la vitesse de corrosion de l'acier.
- L'addition de Na₂SO₄ ou Na₃PO₄ dans un milieu de HCl 1M en présence de 3-AP ne donne aucun effet sur la corrosion de l'acier.
- L'addition de NaNO₃ à concentration inférieure de $5.10^{-3}M$ dans un milieu de HCl 1M en présence de 1.2-PDA, Indole, N.N.DEA, 3-AP ne donne aucun effet sur la corrosion de l'acier, mais l'addition de NaNO₃ à une concentration supérieure à celle-ci, se traduit par une augmentation de la vitesse de corrosion.
- L'addition de NaNO₃ dans un milieu de HCl 1M en présence de MOR ou O-TOL faite une augmenter la vitesse de corrosion de l'acier.
- L'addition de Na₂CrO₄ à concentration inférieure à $5.10^{-3}M$ dans un milieu de HCl 1M en présence de 1.2-PDA ou Indole, N.N.DEA, 3-AP ne donne aucun effet sur la corrosion de l'acier. mais l'addition de Na₂CrO₄ à une concentration supérieure à $5.10^{-3}M$ on augmente fortement la vitesse de corrosion de l'acier.
- L'addition de Na₂CrO₄ dans un milieu de HCl 1M en présence de MOR, O-TOL augmente de la vitesse de corrosion de l'acier.
- Le meilleur inhibiteur étudié dans milieu de (HCl 1M+ Na₂CrO₄ $10^{-1}M$) ce 3-AP, il atteint une valeur de 43.1% à concentration de $5.10^{-3}M$.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] G.K. Gomma, *Mat. Chem. Phys.*, 52, 200 (1998).
- [2] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, M. Christov, *Corros. Sci.*, 45, 33 (2003).
- [3] G.K. Gomma, *Mat. Chem. Phys.*, 55, 131 (1998).
- [4] A. Chetouani, B. Hammouti, T. Benhadda, M. Daoudi, *Appl. Surf. Sci.*, 249, 375 (2005).
- [5] A. Chetouani, B. Hammouti, A. Aouniti, N. Benchat, T. Benhadda, *Prog. Org. Coat.*, 45, 373 (2002). 2002, 0.
- [6] O. Radovico, *Proc. 7th European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Ann. Univ. Ferrara, Italy, 1990,
- [7] P. Bommersbach, C. Dumont-Aleman, J.P. Millet, B. Normand, *Electrochim. Acta*, 51, 1076 (2005).
- [8] I.A. Ammar, F.M. El Khorafi, *Werkst. Korros.*, 24, 702 (1973).
- [9] E.S. Ivanov, *Inhibitors for Metal Corrosion in Acid Media*, Metallurgy, Moscow (1986).
- [10] D.D.N. Singh, R.S. chadhary, B. Prakash, C.V. Agrawal, *Br. Corros. J.*, 14, 235 (1979).
- [11] L.O. Riggs Jr., T.J. Hurd, *Corrosion*, 23, 252 (1967).
- [12] G.M. Schmid, H.J. Huang, *Corros. Sci.*, 20, 1041 (1980).
- [13] J.O'M. Bochriss, A.K.N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, Vol. 2, Plenum Press, New York, (1977)
- [14] J. Marsh, *Advanced Organic Chemistry*, 3rd Edition, Wiley Eastern, New Delhi, 1988.
- [15] S. Bilgic, N. cahskan, *Appl. Surf. Sci.*, 152, 107 (1999).
- [16] M. Lebrini, M. Lagrenee, H. Vezin, L. Gengembre, F. Bentiss, *Corros. Sci.*, 47, 485 (2005).
- [17] J. Flis, T. Zakroczymski, *J. Electrochem. Soc.*, 143, 2458 (1996).
- [18] F.M. Donahue, K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, 112, 886 (1965).
- [19] G. Banerjee, S.N. Malhotra, *Corrosion*, 48, 10 (1992).
- [20] W. Durnie, R.D. Marco, A. Jefferson, B. Kinsella, *J. Electrochem. Soc.*, 146, 1751 (1999).
- [21] A.H. Mehaute, G. Grep, *Solid State Ionics*, 17, 910 (1989).
- [22] G. Reinhard, U. Rammet, *Proc. 6th European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Ann. Univ. Ferrara, Italy, 1985, p. 831.

- [23] A. Benyaich, M. Koch, J. Pagetti, M. Troquet, *Materiaux et Techniques, Corrosion*, 35 (1988).
- [24] A.A. Aksut, W.J. Lorenz, F. Mansfeld, *Corros. Sci.*, 22, 611 (1982).
- [25] R.J. Chin, K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, 119, 1457 (1972).

conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce mémoire pour illustre l'utilisation des composés aminés comme un moyen efficace contre la corrosion de l'acier en milieu acide, nous avons utilisé différentes méthodes comme la gravimétrie et les courbes de polarisation.

L'étude de l'influence de quelques paramètres sur la corrosion de l'acier en milieu acide en présence et en absence de l'inhibiteur, tels que la concentration, la nature de l'acide, la température et enfin d'évaluer l'effet des différents sels présent dans ces milieu.

L'étude de concentration a été effectuée pour observer l'évolution de l'efficacité inhibitrice, ainsi que le modèle de l'isotherme de l'adsorption sur la surface de l'acier.

L'étude de température a été effectuée pour obtenir le modèle de l'adsorption chimique au physique sur la surface métallique.

L'effet de différents sels sur la corrosion de l'acier obtenu:

- L'addition de NaCl, Na₂SO₂, Na₃PO₄ dans un milieu de HCl 1M en présence d'Indole ou O-TOL augmente la vitesse de corrosion de l'acier.
- L'addition de NaCl, Na₂SO₄, Na₃PO₄ dans un milieu de HCl 1 M en présence de (1.2 – PDA, N.N.DEA ou MOR) ne donne aucun effet sur la corrosion de l'acier.
- L'addition de NaCl dans un milieu de HCl 1M en présence de 3-AP provoque une augmentation de la vitesse de corrosion de l'acier.
- L'addition de Na₂SO₄ ou Na₃PO₄ dans un milieu de HCl 1M en présence de 3-AP ne donne aucun effet sur la corrosion de l'acier.
- L'addition de NaNO₃ à une concentration inférieure à 5.10⁻³M dans un milieu de HCl 1M et en présence de 1.2-PDA, Indole, N.N.DEA, 3-AP ne donne aucun effet sur la corrosion de l'acier, mais l'addition de NaNO₃ à une concentration supérieure à celle-ci, se traduit par une augmentation de la vitesse de corrosion.
- L'addition de NaNO₃ dans un milieu de HCl 1M en présence de MOR ou O-TOL fait augmenter la vitesse de corrosion de l'acier.

- L'addition de Na_2CrO_4 à concentration inférieure 5.10^{-3}M dans un milieu de HCl 1M en présence de 1.2-PDA ou Indole, N.N.DEA, 3-AP ne donne aucun effet sur la corrosion de l'acier, mais l'addition de Na_2CrO_4 à une concentration supérieure à 5.10^{-3}M on augmente fortement la vitesse de corrosion de l'acier.
- L'addition de Na_2CrO_4 dans un milieu de HCl 1M en présence de MOR, O-TOL augmente la vitesse de corrosion de l'acier.

Les observations au microscope électronique à balayage (MEB) de la surface de l'acier indiquent que l'inhibition est due à la formation d'un film protecteur à la surface de l'acier en présence de ces composés.

Résumé

L'effet des composés aminés comme inhibiteur sur la corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique 1M. L'étude a été effectuée par la méthode de perte de poids et la méthode électrochimique les courbes de polarisation. L'efficacité inhibitrice augmenté avec la concentration de l'inhibiteur, on atteinte 95 % de indole à concentration de 5.10^{-3} M. L'exposition des mesures de polarisation agissent essentiellement comme les inhibiteurs mixtes. L'adsorption de ces inhibiteurs sur la surface de l'acier s'avère pour obéir par l'isotherme d'adsorption de Temkin. Les valeurs de l'énergie d'activation et l'énergie libre d'adsorption des composés étudiés ont été calculées pour étudier le mécanisme de l'inhibition de corrosion. L'étude de la température ont indiqué une augmentation de l'efficacité inhibitrice avec l'élévation dedans la température et les énergies d'activation sont diminuées en présence de l'inhibiteur, La gamme de température étudiée est de 293 – 313 °K. Finalement on a étudié l'effet des sels tel que (NaCl, Na₂SO₄, Na₃PO₄, NaNO₃, Na₂CrO₄) sur l'efficacité de l'inhibiteur.

Mots clés : les amines, inhibiteur, acier, adsorption, acide.

المخلص

تأثير المواد الأمينية كمعوقات لتآكل الفولاذ في وسط من حمض الكلور 1 مول/ل. الدراسة تمت بواسطة طريقة فقد الوزن و الطريقة الإلكتروكيميائية منحنيات الاستقطاب. فعالية المعيق تزداد مع زيادة تركيز المعيق، نجد فعالية تقدر ب 95% ل Indole بتركيز 10.5×10^{-3} مول/ل. منحنيات الاستقطاب تظهر أن معوقات المدروسة كاتودية و انودية معا. طريقة إدمصاص المعوقات المدروسة على سطح الفولاذ حسب أوايزوتارم الإدمصاص Tamkin . قيم طاقة التنشيط و الطاقة الحرة لإدمصاص المواد المدروسة المحسوبة حسب طريقة إعاققتها للتآكل. الدراسة الحرارية تظهر زيادة في فعالية المعوقات مع زيادة درجة الحرارة، وتناقص في طاقة التنشيط بوجود المعيق، مجال درجة الحرارة المدروس هو 293 إلى 313 كالفن. في الاخير نقوم بدراسة تأثير الأملاح مثل (NaCl, Na_2SO_4 , Na_3PO_4 , NaNO_3 , Na_2CrO_4) على فعالية المعوقات.

كلمات المفتاح : الأمينات، المانع، الإدمصاص ، الفولاذة ، الحمض.

Abstract

The effect of amino compounds as inhibitors of steel corrosion in hydrochloric 1M. The study was carried out by the method of weight loss and potentiodynamic polarisation curves. The inhibition efficiency increases with the concentration of the inhibitor, achieving 95% of the indole of the concentration $5 \cdot 10^{-3} \text{M}$. Exposure measures polarization essentially act as mixed inhibitors. The adsorptions of these inhibitors on the surface of the steel turn out for the isotherm adsorption of Temkin. The values of activation energy and free energy of adsorption of the studied compounds are calculated to study the mechanism of the inhibition of the corrosion. The study temperature indicates an increase in inhibition efficiency with the temperature and the activation energies decreased in the presence of the inhibitor, the temperature range studied is 293 - 313 ° K. finally studied the effect of salts such as (NaCl, Na₂SO₄, Na₃PO₄, NaNO₃, Na₂CrO₄) on the effectiveness of the inhibitor.

Keywords: amines inhibitor, steel, adsorption, acid.