

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° d'ordre :

Série :

PRESENTE DANS LE CADRE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE

MAGISTER

EN CHIMIE ANALYTIQUE ET PHYSIQUE

OPTION : ELECTROCHIMIE

Présenté par :

MEZHOUD BILEL

INTITULE

**SYNTHESE DES INHIBITEURS CONTRE LA CORROSION
DES ACIERS**

Soutenu le : 15 /03 / 2011

Devant le jury :

Mr. K. DJEBBAR	Professeur	Université de Constantine	Président
Mr. A. CHIBANI	Professeur	Université de Constantine	Rapporteur
M ^{em} . S. GHIZELLAOUI	M. C	Université de Constantine	Examinatrice
Mr. C. MOUATS	Professeur	Université de Constantine	Examineur

**Dédicaces
Et
Remerciements**

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

A mes parents en témoignage de tout mon amour.

A toute ma famille.

A tous mes collègues et amis.

Remerciement

Ce travail a été effectué au 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 voudrai exprimer mes remerciements à monsieur K. Djebbar, Professeur à l'université Mentouri de Constantine, pour l'honneur qu'il me fait de présider ce jury.

Je remercie vivement madame S. Ghizellaoui, maître de conférences à l'université Mentouri de Constantine, qui a accepté de faire partie de ce jury et de juger ce mémoire.

Je remercie également Monsieur C. Mouats, Professeur à l'université Mentouri de Constantine, qui a accepté de faire partie de mon jury et de juger ce mémoire.

Ce travail n'aurait pu avancer sans l'aide précieuse de monsieur M. S. elhedi et M^{elle} S. Hada. Qu'ils trouvent ici les témoignages de ma sincère gratitude.

Mes remerciements s'adressent également à tous les membres du laboratoire ainsi qu'à M^{elle} M. Boulkroune et M^{elle} F. loafi, dont l'aide et l'amitié m'ont été un grand soutien moral au cours de ce travail.

Je tiens enfin, à exprimer ma profonde gratitude pour tous mes amis qui m'ont encouragé.

Table des matières

Introduction	1
 <i>Chapitre1 : Etude bibliographique</i>	
1. Corrosion	6
1.1. Définition	6
1.2. Les facteurs de la corrosion	6
1.2.1. Effet de la température	7
1.2.2. Effet de l'acidité	7
1.2.3. Régime hydrodynamique	7
1.2.4. La salinité	8
2. Protection	8
3. Lutte contre la corrosion par l'utilisation des inhibiteurs	9
3.1. Les inhibiteurs de corrosion	9
3.1.1. Définition	9
3.1.2. Propriétés des inhibiteurs	9
3.1.3. Utilisation	10
3.1.4. Mode d'action des inhibiteurs de corrosion	10
3.2. Les classes des inhibiteurs	11
3.2.1. Par domaine d'application	12
3.2.1.1. Les inhibiteurs organiques	13
3.2.1.2. Les inhibiteurs minéraux	13
3.2.2. Par réaction partiel	13
3.2.2.1. Les inhibiteurs anodiques	14
3.2.2.2. Les inhibiteurs cathodiques	14
3.2.2.3. Les inhibiteurs mixtes	14
3.2.3. Par mécanisme réactionnel	15
4. Comportement des inhibiteurs dans des milieux acides	16
4.1. Liaison électrostatique	16
4.1.1. Charge de la surface	16
4.1.2. Charge de l'inhibiteur	17
4.2. Liaison chimique	17

4.2.1. Influence de la structure de la molécule	18
4.2.2. Influence de la charge de l'électrode	18
4.3. Liaison π	18
4.4. Complexe de surface	19
4.5. Liaison hydrogène	19
5. Inhibiteurs organiques de décapage	19
5.1. Conditions d'utilisation des inhibiteurs de décapage	19
5.2. Principaux inhibiteurs organiques de décapage	20
5.2.1. Composés organiques azotés	20
5.2.1.1. Amines primaires (RNH_2)	21
5.2.1.2. Amines secondaires ($\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}$)	21
5.2.1.3. Amines tertiaires ($\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{N}$)	21
5.2.1.4. Amines quaternaires	21
5.2.1.5. Hétérocycles azotés aromatiques	21
5.2.1.6. Autres composés	21
5.2.2. Composés organiques soufrés	22
5.2.3. Composés organiques contenant de l'oxygène	23
5.2.3.1. Alcools acétyléniques	23
5.2.3.2. Acides carboxyliques et carboxylates	23
5.2.3.3. Tannins	24
6. Rappel bibliographiques sur les hétérocycles utilisés comme inhibiteurs de corrosion en milieu acide	24
7. Méthodes d'études des inhibiteurs de corrosion	32
7.1. Méthodes par perte de masse	33
7.2. Méthodes électrochimiques	33
7.2.1. Mesure du potentiel de corrosion	33
7.2.2. Tracés des courbes transitoires intensité-potentiel	33
7.2.3. Mesure la résistance de polarisation par le tracé de la courbe $I = f(E)$ au voisinage du potentiel de corrosion	34
7.2.4. La spectroscopie d'impédance électrochimique	34
7.3. Analyse de surface	35
7.3.1. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)	35

7.3.2. Spectroscopie optique et microscopie électronique à balayage	36
8. Conclusion	36
REFERENCES BIBLIOGRAPHYQUES	37

Chapitre 2. Techniques d'étude et conditions expérimentales

1. Matériaux	44
1.1. Echantillon	44
1.2. Milieu électrolytique	44
1.3. Composés utilisés	44
2. Dispositifs et protocoles expérimentaux	45
2.1. Méthode par perte de masse	45
2.1.1. Dispositifs	45
2.1.2. Protocole de la mesure gravimétrique	45
2.1.2.1. Préparation de l'échantillon	45
2.1.2.2. Protocole	45
2.1.2.3. Mesure du taux et de la vitesse de corrosion	46
2.1.2.4. L'efficacité inhibitrice	46
2.2. Méthode électrochimique	46
2.2.1. Elaboration de l'électrode de travail	47
2.2.2. Protocole des mesures électrochimiques	48
2.2.2.1. Les courbes de polarisation	48
2.2.2.2. Mesure de la vitesse de corrosion	49

Chapitre 3. Résultats et discussions

1. Etude en absence des inhibiteurs	53
1.1. L'effet de la concentration de l'acide	53
1.2. L'effet du temps d'immersion	54
1.3. L'effet de la température	55
2. Etude de la corrosion en présence des inhibiteurs	56

2.1. L'effet des dérivés de la quinoléine sur la corrosion de l'acier en milieu H ₂ SO ₄ 0.5M	56
2.2. Influence de la concentration de l'inhibiteur	57
2.2.1. Etude gravimétrique	57
2.2.2. Etude électrochimique	59
2.3. Influence du temps d'immersion	62
2.4. L'effet de la température	63
2.5. Isotherme d'adsorption	72
2.6. L'effet synergétique des halogénures sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide par les dérivés de la quinoléine	77
2.6.1. L'effet des halogénures	77
2.6.1.1. L'effet de la concentration des halogénures	77
2.6.2. Etude de l'effet de synergie	79
Conclusion générale	84
Références bibliographiques	87

Introduction

Introduction

L'importance économique de la corrosion n'est plus à démontrer. Elle affecte en effet de nombreuses structures, particulièrement les matériaux métalliques, et peut être définie comme une dégradation physique du matériau et de ses propriétés chimiques sous l'influence de paramètres divers de son environnement. Les phénomènes de corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs qui interviennent non pas individuellement, mais en relation plus ou moins complexe les uns avec les autres : la nature et la structure du matériau, l'environnement et ses caractéristiques chimiques, la température, le régime hydraulique auquel est soumis le matériau, les contraintes qui lui sont imposées.

En matière de protection, les inhibiteurs constituent un moyen original pour lutter contre la corrosion, ils sont considérés comme efficaces pour la protection de l'acier contre la corrosion en milieu acide comme les composés à base d'imidazoline ou d'amine quaternaire [1 ,2].

Les inhibiteurs de corrosion peuvent interférer avec la réaction anodique ou cathodique et forment une barrière protectrice sur la surface du métal contre les agents corrosifs.

Dans l'industrie pétrolière, les inhibiteurs organiques à base d'amine sont les plus employés en raison de leur efficacité et leur disponibilité [3].

Quand un inhibiteur de corrosion est ajouté à un milieu corrosif, son adsorption à l'interface métal – solution se produit selon différentes isothermes d'adsorption telles que Langmuir, Frumkin, Flory et Huggins. Le mécanisme d'inhibition est accompagné d'un changement de la différence de potentiel entre l'électrode métallique et la solution dû à une distribution non uniforme des charges électriques à l'interface métal – solution [4, 2,5].

Les données thermodynamiques et cinétiques permettent d'expliquer le phénomène d'adsorption des inhibiteurs à la surface d'un métal [5].

L'efficacité des inhibiteurs de corrosion dépend de plusieurs facteurs : du point de vue macroscopique, elle dépend de la vitesse d'écoulement, de la chimie de la solution,

de la température et de la pression. A l'échelle moléculaire, elle dépend du nombre de sites d'adsorption, de la densité de charge de l'inhibiteur, de la taille des molécules inhibitrices, du mode d'interaction avec la surface du métal et de la structure électronique des molécules [5].

Les études de Mansfeld (1985) précisent que l'inhibition d'interface présume une forte interaction entre le matériau métallique et l'inhibiteur de corrosion.

La couche bidimensionnelle d'adsorbant peut affecter les réactions de base de la corrosion de diverses manières :

Pour le premier cas, l'inhibition vient de la réduction de réaction sur la surface du métal corrodant, tandis que pour les deux autres modes, les effets d'inhibitions sont dus aux variations de l'énergie d'activation dans les réactions anodiques et cathodiques du processus de corrosion [6].

En utilisant des méthodes électrochimiques pour étudier le mécanisme et l'efficacité de l'inhibition qui ont montré que si le décalage du potentiel de corrosion dû à l'addition d'un inhibiteur de corrosion, l'inhibition est provoquée le plus probablement par un effet de blocage géométrique de l'espèce prohibitive adsorbée sur la surface du métal corrodant [7].

Les deux principaux types d'adsorption d'un inhibiteur de corrosion organique sur la surface du métal sont l'absorption physique ou électrostatique et l'adsorption chimique [8].

Les études de Wang (1999) fournissent d'autres informations sur la configuration d'électrons de plusieurs inhibiteurs d'imidazoline ; après un calcul de corrélation entre la structure et le comportement moléculaire de l'inhibiteur de corrosion, on conclut que l'introduction de l'électron libérant le substituant ou le système de conjugaison sur l'atome de C renforcera remarquablement l'adsorption chimique de l'atome de N sur la surface du métal [9].

Le travail que nous présentons dans ce mémoire est subdivisé en trois chapitres qui se termine par une conclusion.

- le premier est consacré à une étude bibliographique.
- le second chapitre traite des méthodes électrochimiques d'analyse ainsi que les dispositifs expérimentaux utilisés pour la réalisation de ce mémoire.
- les résultats expérimentaux et les discussions sont regroupés dans le 3ème chapitre.
- la conclusion générale sur l'ensemble de ce travail, viendra clore notre étude.

Chapitre1. Etude bibliographique

1. Corrosion

1.1. Définition

La corrosion traduit la réactivité de la plupart des matériaux industriels vis-à-vis de l'environnement au contact desquels ils sont placés au cours de leur emploi. La corrosion affecte tous les métaux ainsi que les polymères et céramiques. Elle résulte d'interactions chimiques et/ou physiques entre le matériau et son environnement.

La corrosion est une dégradation du matériau ou de ses propriétés par réaction chimique avec l'environnement [10]. Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible : Elle détruit le matériau ou réduit ses propriétés, le rendant inutilisable pour une application prévue. Parfois, la corrosion est un phénomène bienvenu, voire souhaité. Elle détruit et élimine un grand nombre d'objets abandonnés dans la nature. Certains procédés industriels font également appel à la corrosion. Par exemple l'anodisation de l'aluminium est une oxydation de la surface du métal pour former un film d'oxyde décoratif qui protège de la corrosion atmosphérique.

La corrosion métallique est le phénomène suivant lequel les métaux et alliages ont tendance, sous l'action de réactifs chimiques ou d'agents atmosphériques, à retourner vers leur état originel d'oxyde, de sulfure, de carbonate ou de tout autre sel plus stable dans le milieu ambiant [11]. La corrosion d'un métal ou d'un alliage ; pouvant être de différentes formes : uniforme, localisée, etc..., peut se développer selon différents processus, qui caractérisent chacun un type de corrosion. On peut distinguer trois types de corrosion : chimique, corrosion électrochimique ou corrosion bactérienne.

1.2. Les facteurs de la corrosion

Les phénomènes de la corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs et ils peuvent être classés en quatre groupes principaux (tableau 1)

Tableau 1 : Les principaux facteurs de corrosion.

Facteurs du milieu Corrosif	Facteurs métallurgiques	Facteurs définissant les conditions d'emploi	Facteurs dépendant du temps
- Concentration du réactif - Teneur en oxygène - pH du milieu - Température - Pression	- Composition de l'alliage - Procédés d'élaboration - Impuretés - Traitement thermique - Traitement mécanique	- Etat de surface - Forme des pièces - Emploi d'inhibiteur - Procédés d'assemblage	- Vieillessement - Tensions mécaniques - Modification des revêtements protecteurs

La vitesse de corrosion d'un métal dans un milieu corrosif dépend à la fois des caractéristiques de ces deux paramètres.

La température et le pH ont une influence directe sur la vitesse de corrosion, et une influence indirecte à travers la phase aqueuse (eau de condensation, eau de production). Les conditions de flux, le film formé à la surface du métal et la pression ont une influence directe à travers la pression partielle du CO₂ [12,13].

1.2.1. Effet de la température

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion, car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau [14].

1.2.2. Effet de l'acidité

La susceptibilité du matériau à la corrosion est fonction du pH de l'électrolyte. Une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu, ce qui modifie les équilibres des réactions chimiques et électrochimiques. La corrosion augmente avec la diminution du pH du milieu [15].

1.2.3. Régime hydrodynamique

Le transport des réactifs vers l'interface et des produits de réaction vers l'électrolyte est de nature à modifier la cinétique des réactions électrochimiques en changeant la concentration des espèces et donc le potentiel d'équilibre. Les conditions

hydrodynamiques fixent les vitesses de réactions en contrôlant le transport de matière par l'établissement d'une couche limite de diffusion des espèces, appelée couche de Nernst, ce qui explique l'importance de l'agitation de l'électrolyte lors des essais de corrosion en laboratoire [16].

1.2.4. La salinité

Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosions localisées, leur présence en solution s'accompagne d'effets complémentaires, d'une part, leur concentration locale induit une acidification du milieu et d'autre part, la salinité a une influence sur la conductivité du milieu aqueux [14].

2. Protection

Le coût occasionné par la dégradation annuelle des matériaux, a provoqué la mise en œuvre de méthodes de protection. Ces derniers visent une économie de matière et d'énergie auxquelles s'additionnent de nombreuses contraintes, non pollution notamment. Toute solution efficace et durable ne peut être qu'un compromis tenant compte de l'ensemble de ces facteurs, notamment des contraintes économiques et scientifiques.

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

La diminution de l'agressivité du milieu, par adjonction d'inhibiteurs, connaît, une large application industrielle, spécialement dans l'industrie de décapage et de détartrage, la stimulation des puits de pétrole et les circuits fermés. C'est un procédé facile à réaliser et souvent acceptable sur le plan de revient. Cependant des conditions d'application abusives peuvent entraîner des conséquences dangereuses.

3. Lutte contre la corrosion par l'utilisation d'inhibiteurs

3.1. Les inhibiteurs de corrosion

3.1.1. Définition

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte original contre la corrosion des métaux. L'originalité vient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même mais par l'intermédiaire du milieu corrosif.

Selon la norme ISO 8044, un inhibiteur est une "substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité ; celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif" [16].

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique. 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" [17].

3.1.2. Propriétés des inhibiteurs

D'une manière générale un inhibiteur doit :

- abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique (par exemple, risque de fragilisation par l'hydrogène en milieu acide) ;
- être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants ;
- être stable aux températures d'utilisation ;
- être efficace à faible concentration ;
- être compatible avec les normes de non-toxicité ;
- Être peu onéreux [18].

3.1.3. Utilisation

Les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application :

- ✓ Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux des procédés industriels, eaux de chaudières, etc.) ;
- ✓ L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport, dans cette industrie, l'utilisation des inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations ;
- ✓ Les peintures où les inhibiteurs de corrosion sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux [19].
- ✓ 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 ;

3.1.4. Mode d'action des inhibiteurs de corrosion

Il n'existe pas de mode d'action unique pour les inhibiteurs de corrosion. Un même composé, peut avoir différents mécanismes d'action. Ces derniers sont imposés par le milieu corrosif et la nature du métal à protéger.

Quel que soit le mécanisme par lequel l'inhibiteur de corrosion agit, il existe néanmoins un certain nombre de considérations qui sont valables pour tous les inhibiteurs de corrosion :

- La corrosion étant un processus essentiellement électrochimique, l'action de l'inhibiteur ne peut se faire qu'au niveau d'une des étapes des réactions élémentaires (transport d'espèces en solution, formation d'intermédiaires superficiels, adsorption des espèces à la surface des phases solides et transfert de charges électroniques).
- L'intervention de l'inhibiteur de corrosion dans le processus de transport des espèces électroactives (oxygène, protons, produits de réactions) au sein de la solution étant peu probable, le mécanisme d'action d'un inhibiteur est le plus

souvent à rechercher au voisinage immédiat de la surface du métal (au contact du métal) [19].

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

- L'interposition d'une barrière entre le métal et le milieu corrosif ; c'est le cas de milieux acides.
- Le renforcement d'une barrière préexistante, en général la couche d'oxyde d'hydroxyde formée naturellement en milieu neutre ou alcalin.
- La formation d'une barrière par interaction entre l'inhibiteur de corrosion avec une ou plusieurs espèces du milieu corrosif, ce type de mécanisme est également spécifique aux milieux alcalins ou neutres [8].

Le mécanisme d'action d'un inhibiteur peut être considéré sous deux aspects :

- Un aspect mécanistique (intervention dans les processus fondamentaux de la corrosion).
- Un aspect morphologique (intervention de la molécule de l'inhibiteur de corrosion dans la structure interfaciale).

Il est clair que le mécanisme d'action va se différencier fortement en fonction du pH de milieux [8,19].

3.2. Les classes d'inhibiteurs

Il existe plusieurs façons de classer les inhibiteurs de corrosion. Généralement, ils sont classés en fonction de leur domaine d'application, de la formulation des produits (inhibiteur organique, inhibiteur inorganique), de la réaction électrochimique inhibée (inhibiteur cathodique, inhibiteur anodique ou mixte), ou du mécanisme réactionnel mis en jeu (adsorption et/ou formation d'un film) [16, 20, 21,22]. Néanmoins, cette classification n'est pas tout à fait adéquate car un même inhibiteur peut présenter à la fois des caractéristiques propres à chaque groupe de classement.

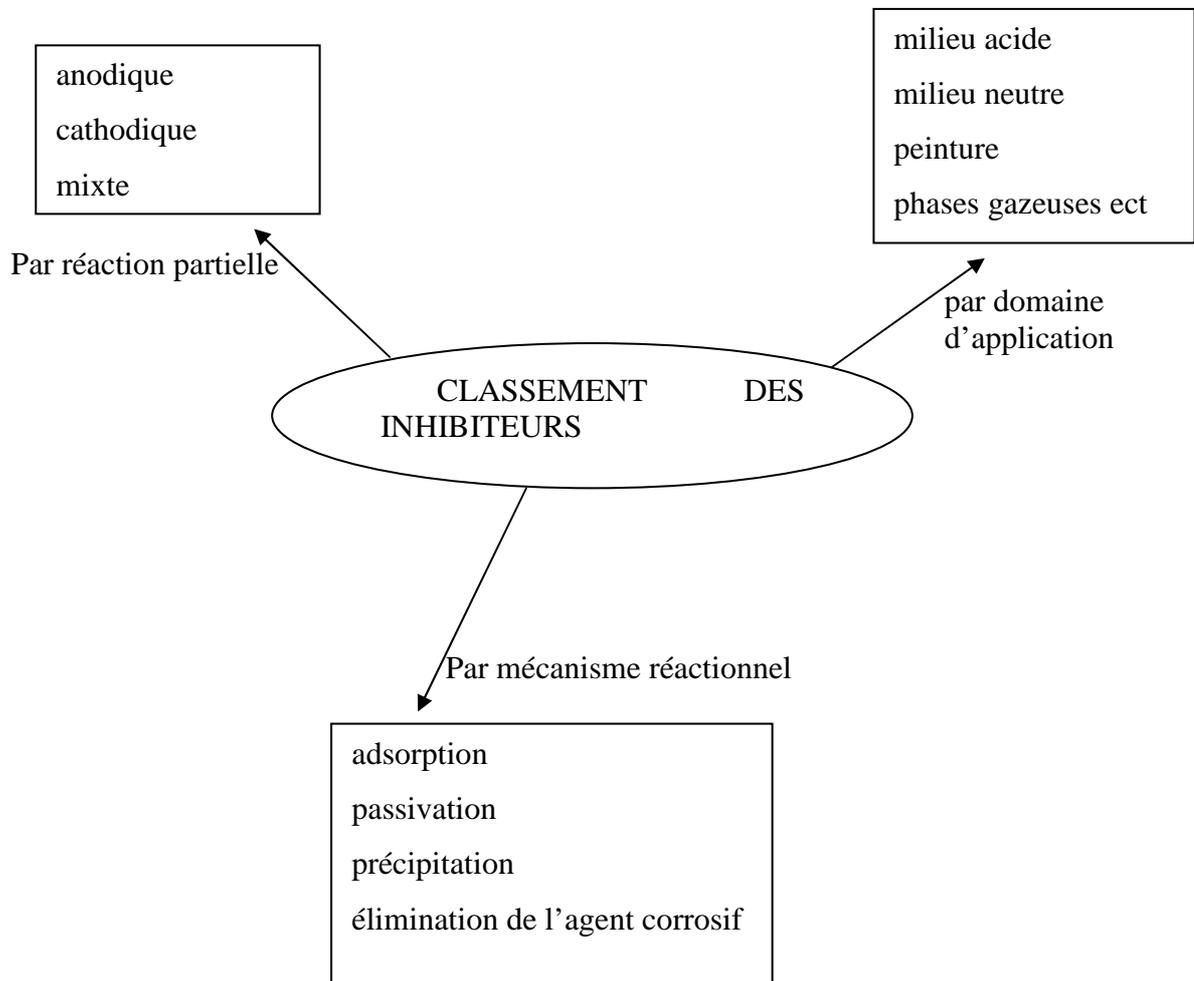


Figure1. Classement des inhibiteurs de corrosion.

3.2.1. Par domaine d'application

Dans la classification relative au domaine d'application, on peut distinguer les inhibiteurs de corrosion utilisés en milieux aqueux, organiques ou gazeux. Ceux utilisés en milieux aqueux sont choisis en fonction du pH du milieu : en milieu acide, ils sont utilisés afin d'éviter l'attaque chimique de l'acier lors d'une opération de décapage ou de détartrage et en milieu neutre/alcalin, ils sont souvent utilisés pour protéger les conduites des circuits de refroidissement. Les inhibiteurs utilisés en milieu organique sont incorporés dans les lubrifiants pour moteurs, dans l'essence ou dans les peintures. Les inhibiteurs en phase gazeuse sont employés pour protéger les objets métalliques pendant

leur transport et stockage. Pour cela, des composés organiques ayant une pression de vapeur élevée sont souvent utilisés [20].

Dans la classification relative à la formulation des produits, on peut distinguer les inhibiteurs organiques et les inhibiteurs minéraux.

3.2.1.1. Les inhibiteurs organiques

Les inhibiteurs organiques sont généralement utilisés en milieu acide ; cependant, en raison de leur écotoxicité, ils sont de plus en plus utilisés en milieu neutre/alcalin. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière. Ils comportent une partie non polaire, hydrophobe, constituée d'une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels : amine (-NH₂), hydroxyle (-OH), mercapto (-SH), phosphonate (-PO₃H₂), sulfonate (-SO₃H), carboxyle (-COOH) et leurs dérivés (les groupes fonctionnels usuels, permettant de se fixer sur la surface du métal).

3.2.1.2. Les inhibiteurs minéraux

Les inhibiteurs minéraux sont utilisés en milieu neutre/alcalin mais rarement en milieu acide. Ce sont souvent leurs produits de dissociation (anion ou cation) qui sont efficaces en tant qu'inhibiteurs de corrosion. Parmi les anions inhibiteurs, on trouve les chromates, les phosphates, les molybdates, les nitrates, les nitrites, les silicates, etc.... et parmi, les cations inhibiteurs on trouve essentiellement les ions Ca²⁺ et Zn²⁺. Les inhibiteurs minéraux sont de moins en moins utilisés en raison de leur toxicité. Leur emploi se limite à certains systèmes en circuit fermé [18, 20,21].

3.2.2. Par réaction partielle

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes. Les inhibiteurs de corrosion forment 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 cathodique (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H⁺ en milieu acide), [23].

3.2.2.1. Les inhibiteurs anodiques

Les inhibiteurs anodiques diminuent la densité de courant de dissolution du métal et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens positif. Ce type d'inhibiteurs doit être utilisé en quantité suffisante car dans le cas contraire, ils peuvent accentuer la corrosion des zones non protégées.

3.2.2.2. Les inhibiteurs cathodiques

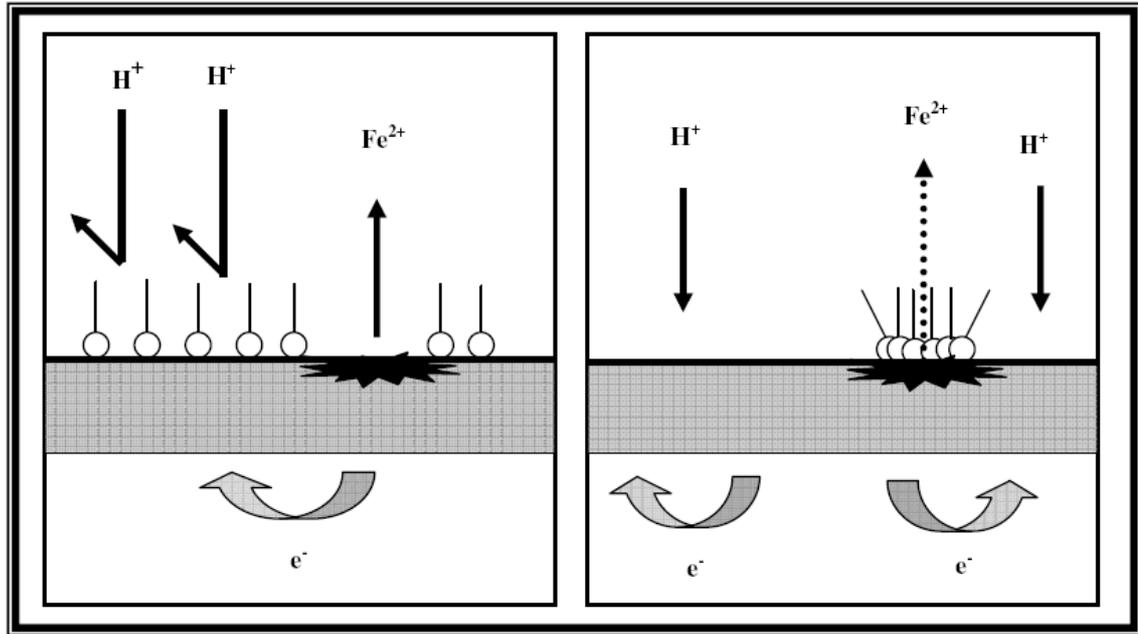
Les inhibiteurs cathodiques, en revanche, diminuent la densité de courant de réduction du solvant et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens négatif. Du fait de leur mode d'action, les inhibiteurs cathodiques sont considérés comme plus sûrs que les inhibiteurs anodiques car ils ne risquent pas de favoriser la corrosion localisée.

3.2.2.3. Les Inhibiteurs mixtes

Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles en modifiant peu le potentiel de corrosion [20].

Les inhibiteurs de corrosion qui augmentent la résistance ohmique de l'électrolyte sont considérés, dans certains cas, comme inhibiteurs filmant (anodique et cathodique). La résistance de la solution augmente suite à la formation d'un film à la surface du métal. Lorsque le film est déposé sélectivement sur la surface anodique, le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs positives. Dans le cas où le film est déposé à la surface cathodique, le potentiel de corrosion balance vers des valeurs négatives.

Dans le cas de la formation d'un film sur les surfaces anodiques et cathodiques, le déplacement du potentiel de corrosion est du côté de la tendance prédominante. Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles mais modifient peu le potentiel de corrosion [24,25].



a- Blocage des sites cathodiques

b- Blocage des sites anodiques

Figure 1.1. Formation des couches barrières en milieu acide.

3.2.3. Par mécanisme réactionnel

Dans la classification liée au mécanisme réactionnel mis en jeu en fonction de leur mode d'action, on peut distinguer différents types d'inhibiteurs : ceux agissant par adsorption, par passivation ou par précipitation.

Les inhibiteurs agissant par adsorption sont en général les inhibiteurs organiques. Ils empêchent l'action du milieu agressif en se fixant sur la surface du métal. Leur fixation se fait principalement par la fonction active de l'inhibiteur ; cependant, les parties polaires peuvent être également adsorbées. Ceux qui agissent par adsorption chimique s'avèrent souvent plus efficaces que ceux agissant par adsorption physique, car le partage des électrons renforce la liaison entre le métal et l'inhibiteur. Généralement, en présence d'une chimisorption, la molécule inhibitrice agit comme donneur d'électrons alors que le métal agit comme accepteur d'électrons.

Les inhibiteurs agissant par passivation sont en général les inhibiteurs minéraux. Ils provoquent la passivation spontanée du métal en renforçant la couche d'oxyde formée naturellement sur la surface du métal. Ils se réduisent sur les pores de la couche

d'oxyde/hydroxyde plus ou moins protectrice qui se forme naturellement sur la surface du métal. L'ion chromate est un des inhibiteurs passivant par excellence mais son caractère cancérigène et sa forte toxicité réduisent notablement son utilisation.

Les inhibiteurs agissant par précipitation provoquent la formation d'un film superficiel constitué de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles formés lors de la précipitation des produits de réaction cathodique tout en bloquant la dissolution anodique. Il s'agit généralement de sels d'acide faible et de base forte comme les borates, les silicates, les phosphates, les polyphosphates et les sels de zinc [16, 20 ,22].

4. 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 [26 ,27]. 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.

4.1. Liaison électrostatique

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

4.1.1. 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 [28].

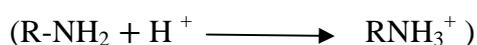
La connaissance de E_{ZC} doit donc permettre de prédire à la fois la nature des ions adsorbables, suivant leur charge, et la force de liaison inhibiteur-surface, qui doit être, dans certaines limites, fonction de la quantité $E_{corr}-E_{ZC}$, ou E_{corr} est le potentiel de corrosion (à l'abandon)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

4.1.2 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 polaire), une molécule non polaire ne pouvant pas s'adsorber électrostatiquement.

L'adsorption des ions (en générale des anions) sur une surface métallique, modifie la charge de celle-ci et peut faciliter l'adsorption d'ions inhibiteurs (en générale 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 [29].

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 énergétique de la surface, etc.

4.2. 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) [30]. 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.

4.2.1. 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 [31,32] ;
- Un facteur d'hydrophobicité peut être attribué à une molécule organique et contribuer à l'effet d'inhibition ;
- enfin, on a parfois relié 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 base (B) et d'acides (A) durs (D) ou mous (M). le métal, suivant son degré d'oxydation, se comporte comme l'un des réactifs (AB, BM, AD ou AM) et donnera des interactions plus fortes avec les espèces conjuguées ($AM \ll - \gg BM$ ou $AD \ll - \gg BD$).

4.2.2. 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.

4.3. 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 π) ou négativement (cation). (Exemple : amines aromatiques, qui se trouvent en solution sous forme RNH_3 (R : noyau aromatique)).

4.4. 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) [33,34].

4.5 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.

5. 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 [35, 36,37]. 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 [38], et de nombreux produits peuvent être considérés comme raisonnablement efficaces, même si quelques-uns seulement sont utilisés à des fins commerciales.

5.1. 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...).

À côté de leurs propriétés protectrices intrinsèques, les inhibiteurs de décapage ou de nettoyage acide des matériaux métalliques doivent vérifier un certain nombre de critères [39] :

- 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.

5.2. Principaux inhibiteurs organiques de décapage

Il existe de très nombreux composés organiques susceptibles d'être utilisés comme inhibiteurs. À 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 [40,41]. 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 [42].

5.2.1. 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 :

5.2.1.1. Amines primaires (RNH_2)

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

- alkylamines (avec des squelettes de 10-12 carbones) [43] ;
- arylamines (aniline et ses dérivés nitres, chlorés, etc.) [44] ;
- diamines (avec des squelettes de 6 - 12 carbones) [45].

5.2.1.2. Amines secondaire ($\text{R}_1 \text{R}_2 \text{NH}$)

Dans cette classe, les amines éthoxylées, saturées ou insaturées, sont plus particulièrement utilisées ($\text{R}_1 = \text{C}_{10}$ à C_{22} et $\text{R}_2 = \text{H}$ ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$) $_n$).

5.2.1.3. Amines tertiaires ($\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{N}$)

La plus connue est l'hexaméthylènetétramine $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, dont les produits de réaction avec HCl (chlorodiméthyléther) ont cependant des propriétés cancérigènes.

5.2.1.4. Ammoniums quaternaires

Il s'agit en général de dérivés halogénés de sels d'ammonium $(\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{N})^+ (\text{X})^-$.

5.2.1.5. Hétérocycles azotés aromatiques

Ce sont des composés dérivés de la pyridine et de la quinoléine. Ils sont utilisés sous forme de sels du type $\text{N}^+ - \text{RA}^-$. 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 ($\text{C}_6\text{N}_3\text{H}_5$) 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 ($\text{C}_7\text{N}_3\text{H}_8$), 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.

5.2.1.6. Autres composés

Les autres fonctions azotées ayant des propriétés inhibitrices vis-à-vis des métaux utilisés en milieu acide sont les oximes ($\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{N-OH}$ par exemple) [46], les nitriles ($\text{RC}\equiv\text{N}$) [47], 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 [38] ;
- amines alkynoxyméthylées : amine primaire + aldéhyde + alcool acétylénique [38].

5.2.2. 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 [48].

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 [49,50].

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 [51].

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 ($H_2N-CS-NH_2$) [38]. Sont également utilisés :

- les mercaptans (RSR') [52];
- les composés sulfonium ($RR'R''S$) [53];
- les sulfoxydes ($RR'SO$) [54];
- les thiocyanates ($RSCN$) [55];
- les thiazoles (C_3H_3NS) [56].

L'addition de formaldéhyde est classique dans le but de minimiser les risques de pénétration de l'hydrogène [39]. Il faut faire une place particulière au

mercaptobenzothiazole (C_6S_2NH), qui, au même titre que le benzotriazole et, plus récemment, le tolyltriazone, 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).

5.2.3. 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.

5.2.3.1. Alcools acétyléniques

Les alcools acétyléniques, parmi lesquels l'alcool propargylique, le butynediol 1-4, le 1-octyne-3-ol sont les plus utilisés [57,58] ; sont plus efficaces en milieu HCl qu'en milieu H_2SO_4 . 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 (F, Cl) peuvent jouer un rôle favorable dans l'efficacité des alcools acétyléniques, surtout en milieu sulfurique [59].

5.2.3.2. Acides carboxyliques et carboxylates

Le plus simple et le mieux connu de ce type d'inhibiteurs est le benzoate de sodium $C_6H_5-COONa$, utilisé depuis des décennies et dont l'efficacité vis-à-vis de la corrosion des métaux comme le fer [60] et, dans une moindre mesure, le cuivre et l'aluminium [61]. 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 [62], à condition que leur pKa soit supérieur à 4. C'est le cas pour l'anion sébaçates $[(C_2H_8)_8-(COO^-)_2]$ 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 [63].

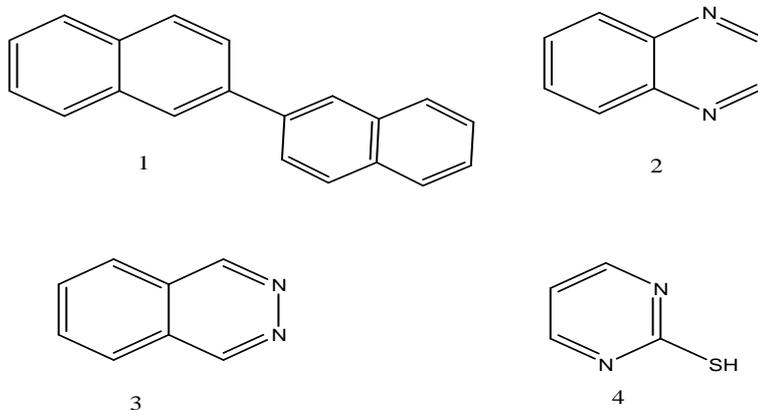
5.2.3.3. Tannins

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 [64,65]. 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 [39].

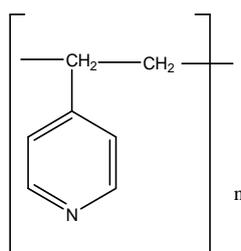
6. Rappel bibliographiques sur les hétérocycles utilisés comme inhibiteurs de corrosion en milieu acide.

Dans un nombre important d'articles, de revues et d'ouvrages, il a été évoqué l'utilisation des composés hétérocycliques 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 acid media» [66].

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 en milieu acide par des composés hétérocycliques. L'influence de quelques composés hétérocycliques ; contenant plusieurs atomes d'azote ; sur la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique (1M) a été étudiée par Zucchi et coll [67] dans le but d'établir une corrélation entre la structure moléculaire et l'efficacité inhibitrice en utilisant la 2-bis-quinoline (1), la quinoxaline (2), la phtalazine (3) et la 2-mercaptopyrimidine (4). Ces substances ont montré de bonnes efficacités inhibitrices (80-90 %) dans un domaine de température de 25 à 60 °C.

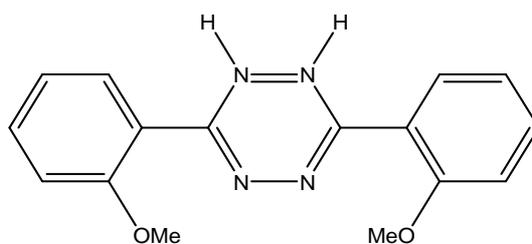


Hackerman a montré que l'augmentation de la densité électronique sur les atomes d'azote conduit à une meilleure efficacité inhibitrice [68]. Les composés contenant les hétéroatomes d'azote, incluant des composés hétérocycliques, comme la pyridine, quinoléine et diverses amines ont révélé une bonne efficacité inhibitrice en milieu acides [69,70]. La substitution de l'atome d'hydrogène par un groupement méthyle dans la pyridine entraîne une nette augmentation de son action inhibitrice [71]. L'étude de l'inhibition de la corrosion du fer Armco en milieu sulfurique normale par le poly (4-vinylpyridine) (5) a été réalisée par Abed et coll [72]. Les auteurs ont évalué le pouvoir inhibiteur du polymère étudié en utilisant la perte de poids et des techniques électrochimiques à savoir, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Il a été montré que le composé agit essentiellement comme inhibiteur cathodique et que l'adsorption sur la surface métallique se fait selon l'isotherme de Frumkin.



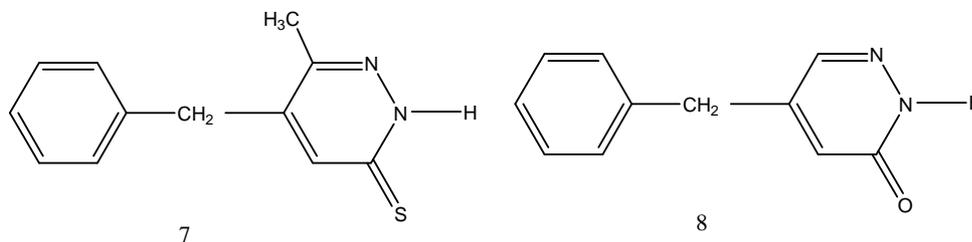
5

Elkadi et coll. ont étudié l'influence du 3,6-bis (2-methoxyphenyl)-1,2-dihydro-1, 2, 4,5-tétrazine (6) sur la corrosion de l'acier en milieu acide par différentes techniques [73]. Une meilleure efficacité inhibitrice a été trouvée en milieu chlorhydrique molaire. Les courbes de polarisation montrent qu'il agit comme inhibiteur mixte dans HCl 1M et en tant qu'inhibiteur cathodique dans H₂SO₄ 0,5M. Ils ont constaté que l'efficacité inhibitrice est proportionnelle au coefficient d'adsorption mais indépendante de la température.

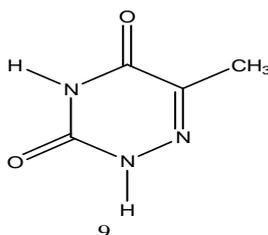


6

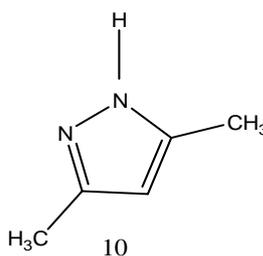
Les dérivés de la pyridazine (7 et 8) ont été utilisés comme inhibiteurs de corrosion pour la première fois par Hammouti et coll [74]. Ils possèdent un excellent pouvoir inhibiteur de la corrosion de l'acier en milieu acide. Ces composés restent peu étudiés malgré les études réalisées par F. Bentiss et coll [75].



L'étude de l'effet de l'addition de quelques triazines sur la corrosion de l'acier au carbone en milieu H_3PO_4 2M a été effectuée par Bekkouch et coll [76]. Il a été trouvé que le 6-azathymine (9) est le meilleur inhibiteur de la série étudiée, atteignant une efficacité inhibitrice de l'ordre de 86% à une concentration de 10^{-3}M .

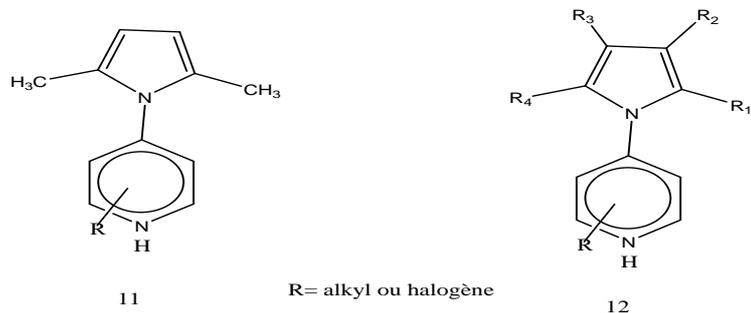


Quelques composés pyrazoliques ont été synthétisés et testés comme inhibiteurs de corrosion pour le fer Armco en milieu chlorhydrique molaire par Touhami et coll [77]. Le 3,5-diméthylpyrazole (10) s'est avéré le meilleur inhibiteur et son efficacité inhibitrice atteint une valeur de l'ordre de 83% à 10^{-3}M .

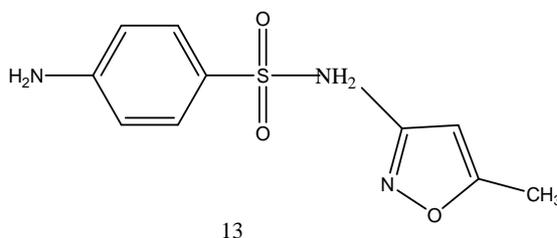


Stupnisek et coll [78] ont étudié l'effet des divers pyrroles substitués (11, 12) sur la corrosion du fer en milieu acide concentré en utilisant des méthodes électrochimiques. Une corrélation entre la structure moléculaire et l'efficacité inhibitrice a montré que l'efficacité des pyrroles est influencée par le type et la position du groupe fonctionnel.

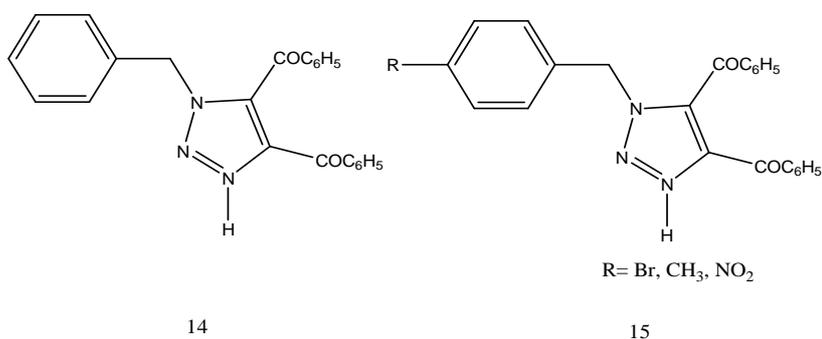
Ainsi, le N-aryl-pyrrole contenant du fluor en position ortho s'est avéré le meilleur inhibiteur.



L'effet du sulphaméthoxazole (13) sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique 1M a été étudié en utilisant les courbes de polarisation et la gravimétrie [79]. Il a été trouvé que ce composé est efficace dans le milieu corrosif étudié.

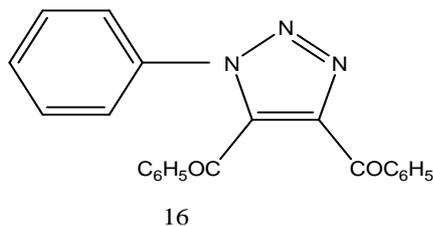


L'effet du 1-benzyl-1-H-4,5-dibenzoyl-1,2,3-triazole (14) sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique 1% a été étudié par Abdennabi et coll [80]. Une efficacité inhibitrice supérieure à 95% a été obtenue pour le composé étudié. Les mêmes auteurs ont également étudié l'effet de substitution de la position para du groupement benzyle dans le composé (15). L'efficacité inhibitrice obtenue évolue selon l'ordre suivant : H > Br > CH > NO₂

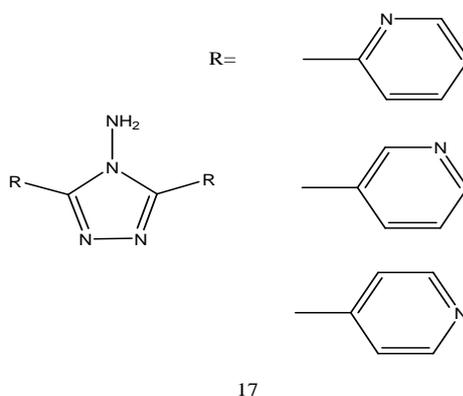


Les propriétés anticorrosion du 1-benzyl-1H-4,5-dibenzoyl-1, 2,3-triazole (16) ont été évaluées, par Abdennabi et coll [80], en utilisant la technique de polarisation de Tafel, les mesures d'impédance et la méthode de la résistance linéaire de polarisation. La vitesse de

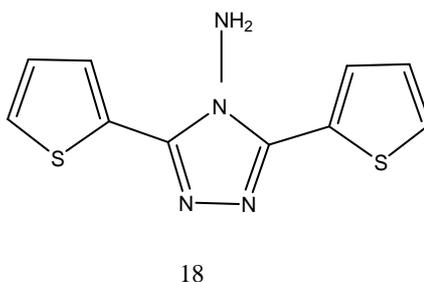
corrosion de l'acier dans HCl 1% est réduite de plus de 95% en présence de 50 ppm du triazole étudié. Ce dernier agit comme inhibiteur mixte dans le milieu corrosif considéré.



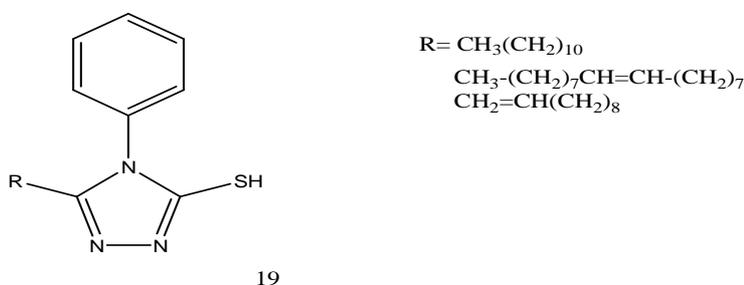
L'influence du 2,5-bis(n-pyridyl)-4-amino-1,3,4-triazoles ($n = 2, 3$ et 4) (17) sur la corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique molaire a été étudiée par Mernari et coll [81]. Le 2,5-bis(2-pyridyl)-4-amino-1,3,4-triazole s'est avéré le meilleur inhibiteur de cette famille.



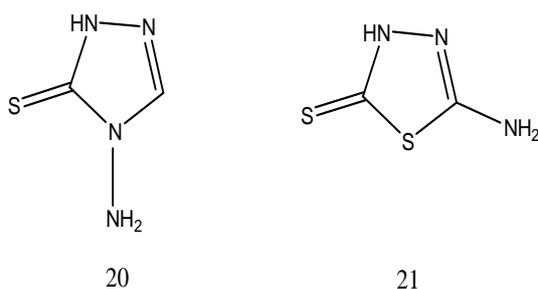
Les 2,5-bis (n-hydroxyphényle)-4-amino-1,3,4-triazoles et les 2,5-bis(n-aminophényl)-4-amino-1,3,4-triazoles ($n = 2, 3$ et 4) ont été synthétisés et étudiés comme inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique molaire à 30°C [82]. L'effet du 3,5-bis (2-thienyl)-4-amino-1, 2,4-triazole (18) sur la corrosion de l'acier dans les solutions HCl 1M et H_2SO_4 0,5M a été étudié par Bentiss et coll [83] en utilisant la perte de poids et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Ce composé est fortement adsorbé sur la surface métallique et considéré comme une substance non toxique.



La présence de la fonction amine dans les amino-1, 2,4-triazoles restreint leur utilisation dans certains milieux, par exemple comme pigments anticorrosion dans certaines peintures. La substitution de la fonction amine par un atome d'hydrogène peut être une solution pour généraliser l'utilisation des triazoles. Dans ce cadre, la synthèse et l'étude physicochimique des 4H-1,2,4-triazoles ont été développées [84]. Les diverses études effectuées ont montré que ces composés sont des inhibiteurs efficaces de la corrosion de l'acier en milieu acide. L'influence de quelques triazoles, substitués par des acides gras (19), sur la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M et H₂SO₄ 0,5M a été étudiée par Quraishi et coll [85]. Les valeurs de l'énergie libre d'adsorption obtenues montrent que ces triazoles sont chimisorbés sur la surface de l'acier et que l'adsorption suit l'isotherme de Langmuir.

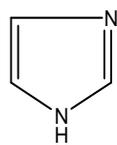


L'effet du 4-amino-3-thio-1, 2, 4-triazoline (20) et du 2-amino-5-thio-1,3,4-thiadiazole (21) sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu H₂SO₄ 3M a été étudié par Osman et coll [86]. La présence d'un atome supplémentaire de soufre dans le composé (21) augmente notablement son efficacité inhibitrice.

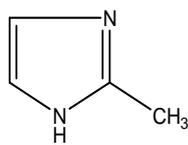


Les dérivés de l'imidazole sont utilisés comme inhibiteurs de la corrosion de l'acier au carbone en milieu acide. L'influence de l'imidazole (22), le 2-méthylimidazole (23) et le benzimidazole (24) sur la pénétration de l'hydrogène et la corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique et sulfurique normal a été étudiée par Muralidharan et coll [87]. Ces trois composés hétérocycliques sont plus efficaces en milieu sulfurique. Le benzimidazole (24) donne une efficacité supérieure à 84% en milieu sulfurique par contre

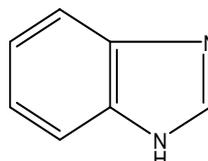
le méthylimidazole joue le rôle d'accélérateur de corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique.



22

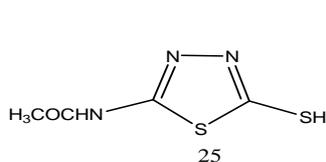


23

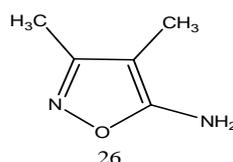


24

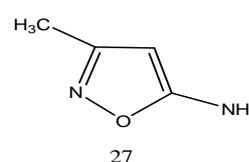
L'efficacité inhibitrice de quelques composés organiques hétérocycliques à savoir le 2-acétylamino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole (25), le 3,4-diméthyl-5-amino-isooxazole (26), le 3-méthyl-5-amino-isooxazole (27), le 2-acétylamino-5-sulphamoyl-1,3,4-oxadiazole (28), le 4-méthyl-5-oxazole-carboxamide (29) et le 4-méthyl-5-imidazole-carbaldehyde (30), a été étudiée sur le fer en milieu chlorhydrique 1M à 20 °C et en milieu sulfurique 0.5M dans un domaine de température de 20 à 60°C [88]. Parmi ces composés, le 4-méthyl-5-imidazole-carbaldehyde (30) a révélé une meilleure efficacité inhibitrice en milieu chlorhydrique 5N.



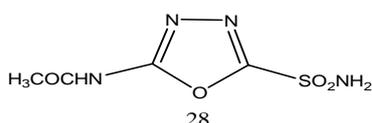
25



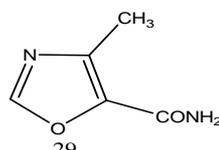
26



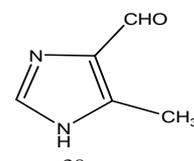
27



28



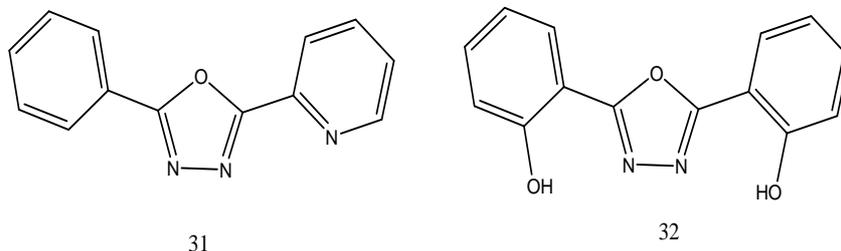
29



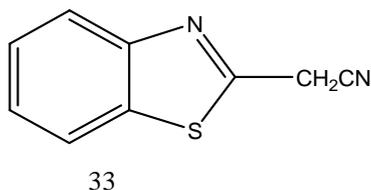
30

Les oxadiazoles présentent d'excellentes propriétés protectrices contre la corrosion de l'acier en milieu acide. La première étude a été effectuée sur le 2,5-bis(2-aminophényl)-1,3,4-oxadiazole en milieu chlorhydrique molaire [89]. L'effet du 2,5-bis(2-pyridyl)-1,3,4-oxadiazole (31) et du 2,5-bis(2-hydroxyphényl)-1,3,4-oxadiazole (32) sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide (HCl 1M, H₂SO₄ 0,5M) a été ensuite étudié par Bentiss et coll [90]. Ces oxadiazoles sont efficaces dans les deux milieux, mais la meilleure efficacité a été trouvée en milieu HCl. Il a été démontré que la nature du substituant joue un rôle déterminant dans l'inhibition de la corrosion de l'acier par les 1, 3,4 oxadiazoles disubstitués [91]. Quraishi et coll [92] ont étudié l'influence des 5-mercapto-1-oxa-3,4-diazoles substitués par le phényle, le hydroxyphényle ou le 2-cinnamyle en position 2 sur le processus de corrosion de l'acier en milieu acide. Ils ont

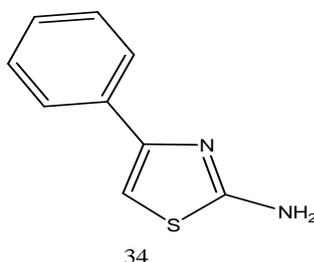
montré que ces oxadiazoles présentent de bonnes efficacités inhibitrices et agissent comme des inhibiteurs cathodiques dans HCl 1N et H₂SO₄ 1N. Leur adsorption sur la surface métallique suit l'isotherme de Temkin dans les deux milieux corrosifs étudiés.



L'effet du 2-cyanométhylbenzothiazole (33) sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique molaire dans un domaine de température de 25 à 60°C a été étudié par El-Rehim et coll [93]. Ils ont constaté que l'efficacité inhibitrice croît avec l'augmentation de la concentration et diminue avec la température. Les paramètres thermodynamiques ont été calculés dans le but de comprendre le mécanisme d'inhibition.



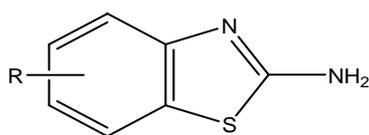
La comparaison des propriétés inhibitrices de la corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique et sulfurique du 2-amino-4-phenylthiazole (34) et de ses dérivés a été réalisée en utilisant la gravimétrie et les courbes de polarisation [94].



Ces composés ont révélé une meilleure efficacité inhibitrice en milieu chlorhydrique qu'en milieu sulfurique et que l'efficacité inhibitrice suit l'ordre suivant : 2-

cinnamylidène amino-4-phenylthiadiazole > 2-vanillidène amino-4-phenylthiadiazole > 2-salicylidène amino-4-phenylthiadiazole > 2- amino-4-phenylthiadiazole.

Une autre étude a été faite par Uraishi et coll [95] sur l'influence du 2-amino-benzothiazole (35) et ses dérivés substitués sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu sulfurique normal dans un domaine de température de 35 à 60 °C. L'évaluation de leur pouvoir inhibiteur a montré que ces produits inhibent la corrosion et que le 2-amino-6-chlorobenzothiazole est le meilleur inhibiteur de la série étudiée. L'ajout de KI dans la solution corrosive a permis d'augmenter les performances inhibitrices de ces thiazoles. Les courbes de polarisation ont montré que ces derniers agissent comme des inhibiteurs cathodiques et que leur adsorption sur la surface métallique obéit à l'isotherme de Temkin.



35

1. R= H,
2. R=CH₃,
3. R=OCH₃
4. R=Cl

7. 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. Il faut distinguer entre essai à réaliser :

a / Sur une surface métallique propre.

b/ Surface déjà recouverte par des produits de corrosion.

Certains essais électrochimiques de laboratoire sont difficiles à reproduire, dans des milieux artificiels, par suite de la formation d'une couche de produits, identique à celle formée dans les milieux naturels. Les essais dans les conditions (b) peuvent cependant s'avérer indispensables quand il s'agit d'utiliser l'inhibiteur pour stopper un processus de

corrosion déjà établi. Parmi ces méthodes, on peut citer les méthodes suivantes. [96, 97,98].

7.1. Méthode par perte de masse

Cette méthode relativement simple d'utilisation est préférée par rapport à d'autres types d'essais qui nécessitent l'utilisation d'instruments sophistiqués [99], mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion.

Elle consiste à exposer des échantillons de surface S à un milieu corrosif maintenue à température constante pendant un temps déterminé, et à mesurer la différence de masse des échantillons avant et après chaque essai.

7.2. Méthodes électrochimiques

La technique de perte de poids, ne permet pas 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 (courbes 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 charges, capacité du film,...).

7.2.1. 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 l'absence d'inhibiteurs. Si l'inhibiteur a un caractère mixte, aucune indication n'est donnée par la faible variation du potentiel.

7.2.2. Tracé des courbes transitoires intensité-potentiel

Elle 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 transformations semi- logarithmique $E=f(\log i)$, qui

permettent d'accéder à la valeur de la densité de courant de corrosion (loi de Tafel). Il faut toutefois 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 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 mesuré en présence d'inhibiteur dépend de la surface géométrique de l'échantillon et ne donne pas nécessairement la densité de courant de dissolution varie du métal, en particulier si l'adsorption de l'inhibiteur conduit à une localisation du processus de corrosion (taux de recouvrement θ).

7.2.3. 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 molécule 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.

7.2.4. La spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode non-stationnaire qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique global.

La méthode d'impédance est une des puissantes techniques utilisées dans le domaine de l'électrochimie et des matériaux. Elle donne des renseignements sur les propriétés de transport de charge au sein des matériaux et des phénomènes électrochimiques qui se produisent aux interfaces électrode- solution.

Son principe consiste à superposer au potentiel de l'électrode une modulation de potentiel sinusoïdale de faible amplitude et à suivre la réponse en courant pour

différentes fréquences du signal perturbateur. La réponse en courant est également sinusoïdale, superposée à un courant stationnaire mais déphasée d'un angle \varnothing par rapport au potentiel. Inversement, un courant peut être imposé et le potentiel enregistré.

7.3. Analyse de surface

7.3.1. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons (XPS) est une technique d'analyse de surface également connu sous le sigle ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis). Le principe de l'XPS repose sur la mesure de l'énergie cinétique, E_c , du photoélectron éjecté de son orbite après l'envoi de rayons X sur l'échantillon placé sous vide ; le tube à rayon X est équipé d'un Monochromateur capable de sélectionner une longueur d'onde de travail. Les électrons émis sont recueillis par un analyseur qui les trie en fonction de leur énergie cinétique. Pour une identification plus aisée des pics, l'échelle des abscisses est convertie en énergie de liaison (équation 1). Elle est calculée par un simple bilan d'énergie en supposant que l'énergie de liaison de l'atome est égale à l'énergie de son orbitale atomique. L'énergie de liaison est spécifique des atomes étudiés et de leur environnement chimique [100, 101, 102].

$$h\nu = E_L + E_c + \varnothing_A \quad (1)$$

Dans cette expression, $h\nu$ est l'énergie du rayonnement incident, E_c , l'énergie cinétique des électrons émis, E_L l'énergie de liaison des électrons et \varnothing_A le travail de sortie du spectromètre. Le principal avantage de cette technique est qu'elle permet d'étudier des films qui ont une épaisseur comprise entre 10 Å et 100 Å [100]. Tous les éléments de la classification périodique peuvent être détectés avec une erreur de 1% à l'exception de l'hydrogène et de l'hélium [100]. Les atomes lourds sont détectés avec une meilleure sensibilité, cependant c'est une des rares méthodes qui renseigne sur les atomes légers (C, N, O) avec une bonne précision. Ceci est d'ailleurs une des raisons pour laquelle cette technique est très utile pour l'étude des couches formées en présence d'inhibiteurs organiques. Grâce à l'utilisation du bombardement ionique, il est possible de faire des décapages progressifs de la surface afin de connaître la distribution des éléments à travers la couche [101]. Le principal inconvénient de cette technique est le fait que les analyses sont réalisées [102].

7.3.2 Microscopie optique et microscopie électronique à balayage

a) Microscopie optique (MO)

La microscopie optique est utilisée en métallurgie et en métallographie pour examiner la structure d'un métal et pour l'observation macroscopique des surfaces de l'électrode après immersion dans la solution agressive en l'absence et en présence des inhibiteurs

b) Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface. Les MEB sont généralement équipés d'un spectromètre X qui permet leur utilisation en microsonde de Castaing et analyse chimique.

8. Conclusion

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte contre la corrosion des métaux et des alliages. Ils présentent l'originalité d'être le moyen efficace d'intervention sur le milieu corrosif. Les molécules inhibitrices peuvent agir suivant différents mécanismes, leur conférant ainsi des performances d'inhibition dépendantes du matériau et du milieu d'étude. Les inhibiteurs contenant les groupements amines ou acides carboxyliques, présentent des pouvoirs protecteurs intéressants et sont actuellement les plus utilisés, notamment en raison de leur faible toxicité vis-à-vis de l'environnement.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] A. JAYARMAN, "Corrosion inhibitors in hydrocarbon systems", Corrosion 96, paper n° 221 Nace international, Houston, TX (1996).
- [2] J. BUCHWEISHAJA, G. HAGEN, "Adsorption isotherms for an amine based fatty acid corrosion inhibitor for carbon steel in CO₂-Saturated solution", IOM Communication, pp.401-409 (1999).
- [3] A. ETTAQI, A. IRHZO, R. DRISSIDAOUZI, M. ZERTOUBI, «Influence de l'addition d'inhibiteurs azotés sur le comportement électrochimique et métallurgique de fontes au chrome – Nickel (pompe d'extraction) en milieu acide», Afrique science, Décembre (2004).
- [4] H. B. WANG, H. SHI, T. HONG, C. KANG, W. P. JEPSON, "Characterization of inhibitor and corrosion product film using electrochemical impedance spectroscopy (EIS)", Corrosion 2001, Paper n° 01023, Nace International, Houston, TX (2001).
- [5] X. W. RNING LI, LIBIN TANG, LIN LI, GUANNAN MU, "Synergistic inhibition between θ -Phenanthroline and chloride ion for steel corrosion in sulfuric acid", Corrosion science, Cambridge, pp388–393 (2006).
- [6] F. MANSFELD, M. W. KENDY, W. J. LORENZ, "Corrosion inhibition in neutral aerated media." J. electrochem. Soc, Vol 132, n°2, pp.290-296 (1985).
- [7] C. CAO, "Electrochemical techniques for interface inhibitor research", corrosion science, Vol 38, n°12, pp2073-2082 (1996).
- [8] P. BOMMERSBASH, « Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques caractérisation par techniques électrochimiques », INSA Lyon, pp 15 – 24 Décembre (2005).
- [9] D. WANG, L. SHUYAUAN. Y, M. WANG, H. XIAO, Z. CHEN. "Theoretical and experimental studies of structure and inhibition efficiency of Imidazoline derivatives", Corrosion science, Vol41, pp1911-1919 (1999).
- [10] W. F. WAYNE, G. H. SONALD, "Green inhibitors – development and applications for aqueous systems", Corrosion 2004, Paper n° 04407, Schlumberger, Nace International, Houston, TX (2004).
- [11] S. NESIC, G. T. SOLVI, S. SKJERVE, « Comparison of rotating cylinder and loop methods for testing CO₂ corrosion inhibitors », British corrosion journal, Vol.32, Issus 4, p269 (1997).

- [12] H.UHLIG, « corrosion et protection ». Ed. DUNOD, Paris, pp 87-102, pp 231- 240. ISBN2-100-04191-6 (1970)
- [13] P.OLAV GARTLAND, “Choosing the right positions for corrosion monitoring on oil and gas pipelines”, Corr Ocean USA, Paper n° 83, Nace, Houston, pp. 83 (1998).
- [14] P.BOUMERSBACH, C.DUMONT, J.P.MILLET, “electrochemical characterization of a corrosion inhibitor: influence of temperature on the inhibition mechanism.” 207th meeting of the electrochemical society, Quebec City (Canada) 15-20 mai (2005).
- [15] R.D.KANE, S.SRINIVASAN, “experience survey on corrosion monitoring and mitigation techniques for sweet well production.” CLI International, INC, HOUSTON, TX, <http://www.corrosionsource.com/InterCorr/96> (1996)
- [16]C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pébère, Corrosion et anticorrosion, chapitre 13. Lavoisier, Paris (2002).
- [17] NACE Glossary of corrosion Terms. Materials Protection, 4, 79 (1965).
- [18]K. Rahmouni, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie CURIE. Paris VI. Déc (2005).
- [19] C.FIAUD, « Inhibiteur de corrosion », Université Pierre & Marie curie, ENSC, Paris. Techniques de l'ingénieur, Traité corrosion – Vieillessement, Vol. Cor 1005, pp. 1-14 (2006).
- [20] D. Landolt. Corrosion et chimie de surfaces des métaux. Presses polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, Vol. 12 (1997).
- [21] G. Trabanelli, V. Carassiti, Corrosion Science and Technology, Plenum Press, New York (1970).
- [22] S. Bradford, Corrosion and Protection, Van Nostrand Reinhold, New York (1992).
- [23] E. Schaschl, Methods for evaluation and testing of corrosion inhibitors. In : Ed. by C.C. Nahan, NACE, Houston, P.28 (1973).
- [24] M. BOUNOUGHAZ, « les inhibiteurs de corrosion », CRD/SH/CALCOR, pp. 34-38, 17 mai (1995)
- [25] D. LANDOLT, « Traité des matériaux, corrosion et chimie des surfaces des matériaux », Ed. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, pp188-200. ISBN2-88074-245-5 (1993).
- [26] R.H. Hausler, Proc. 6th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, N. S., Sez. V, Suppl. N. 6, p.41 (1985).

- [27] I. Dabosi, C. Deslouis, M. Duprat, M. Keddou, J. Electrochem. Soc., 130, 761 (1983).
- [28] M. Lagrenee, B. Mernari, M. Bouanis, M. Traisnel, F. Bentiss, Corros. Sci., 44, 573 (2002).
- [29] E. Heitz, Proc. 4th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, N. S., Sez. V, Suppl. N. 6, p. 432 (1975).
- [30] M.J. Incorvia, S. Contarini, J. Electrochem. Soc., 136, 2493 (1989).
- [31] F.M. Donahue, K. Nobe, J. Electrochem. Soc., 112, 886 (1965).
- [32] U.I. Augustinsky, structure of organic compounds in corrosion inhibition. Conferences « Corrosion 89 », New-Orleans, papier No 134 (1989).
- [33] N. Hackerman, E.M. McCafferty, Proc. 5th International congress on metal corrosion, Tokyo, p. 542 (1972).
- [34] C. Fiaud, S. Bensarsa, I Des Aulnois, M. Tzinmann, Brit. Corr. J., 22, 109 (1987).
- [35] I.L. Rozenfeld, Corrosion Inhibitors, McGraw-Hill (1981).
- [36] J.I. Bregman, Corrosion Inhibitors, Macmillan, New York (1963).
- [37] G. Gardner, Corrosion Inhibitors, Ed. By C.C. Nahan, NACE, Houston, p. 156 (1973).
- [38] Schmitt, Brit. Corr. J, 19, 165 (1984).
- [39] C.Fiaud, Inhibiteurs de corrosion, Techniques de l'Ingénieur, COR 1 005.
- [40] B. Skorupska, M. Studnicki, J. Leskiewicz, Ochr. Prized Koroz., 55, 231 (1986).
- [41] S.L Granese, B. M. Rosales, Proc. 10th International congress on Metallic Corrosion, Madras, India, 3, p. 2733 (1987).
- [42] D. Landolt, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, 1st Edition, Alden Press, Oxford, p.489 (1993).
- [43] N. Tsuji, K. Nozawa, Corros. Sci., 42, 1523 (2000).
- [44] A. Penchev, D. Simov, N. Gadzhev, N. Balabanova, V. Anakieva, Khimiya Industriya, 59, 164 (1987).
- [45] A. Ouchrif, M. Zegmout, B. Hammouti, A. Dafali, M. Benkaddour, A. Ramdani, S Elkadiri, Prog. Org. Coat., 53, 292 (2005).
- [46] M.J. Sanghvi, S.K. Shukla, A.N. Misra, M.R. Padh, G.N. Mehta, Bul. Electrochem., 16, 337 (2000).
- [47] X. Xie, S. Cao,; J. Liu, X. Gong, K. Peng, H. Tang,; J. Qin, Zhongguo Fushi Yu Fanghu Xuebao, 23, 107 (2003).

- [48]W. Machu, Proc. 3^h European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, N. S., Sez. V, Suppl. N. 5, p. 107 (1971).
- [49]K. Shekhter, N. Lokhonya, V. Kollot, E. Tamilets, T. Tallin, Politekh. Inst., 542, 95 (1983).
- [50]A. G. Alshkel, M. Hethy, A. R. Ismail, M. A. El-basiony, Corros. Prev. & Cont., 34, 155 (1987).
- [51]R. L. Every, O. L. Riggs, Mat. Prot., 3, 46 (1964).
- [52]A. Balezin, S.M. Belen'kii, Yu P Aronson, N.M. Belen'kaya, Zashchita Metallov, 4, 385 (1968).
- [53]W.J. Settineri, W.W. Frenier, J.R. Oswal, US Patent 3.996.147 (1976).
- [54]D.D.N Singh, B. Gazer, Corrosion, 51, 593 (1995).
- [55]J. Shukla, K.S. Pitre, C.S. Goswami, J. Electrochem. Soc. Ind., 53, 13 (2004).
- [56]M.A. Quraishi, M. Wajid Khan, M. Ajmal, S. Muralidharan, S. Iyer Venkatakrishna, Anti-Corros. Met. & Mat., 43, 5 (1996).
- [57]K.D. Allabergenov, F.K. Kurbanov, A.B. Kuchkarov, S.A. Sarankina, Dokl. Akad, Nauk Uzb. SSR., 11, 41 (1976).
- [58]S.F. Kareav, Z.M. Tsalikova, N.I. Podobaev, I.A. Shikhiev, Korroziya Zashchita Neftegazovoi Promyshlennosti, 10, 3 (1974).
- [59]T. Dzhurakulov, A.B. Kuchkarov, F.K. Kurbanov, K.A. Agzamov, Tr. Tashk. Politekh. Inst., 90, 51 (1972).
- [60]S. Turgoose, Proc. 6th the European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, N. S., Sez. V, Suppl. N. 5, p. 1041 (1985).
- [61] A.D. Mercer, Proc. 5th th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, N. S., Sez. V, Suppl. N. 5, p. 563 (1980).
- [62] M.R. Alexander, G. Beamson, C.J. Blomfield, J. Electron Spec. Rel. Phenom., 121, 19 (2001).
- [63]C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pebere. Inhibiteurs de corrosion. In : G. Beranger, H. Mazille, Corrosion et Anticorrosion (pratique industrielle), Hermes Science Publications, Paris, p. 263 (2002).
- [64]S. Martinez, I. Stern, Appl. Surf. Sci., 199, 83 (2002).
- [65]J. Mabrou, M. Akssira, M. Azzi, M. Zertoubi, N. Saib, A. Messaoudi, A. Albizane, S. Tahiri, Corrosi. Sci., 46, 1833 (2004).
- [66] G. Schmitt, Brit. Corr. J, 19, 165 (1984).

- [67] F. Zucchi, G. Trabanelli, Proc. 7th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ Ferrara, Italy, N. S., Sez. V, Suppl. N. 5, p. 330 (1990).
- [68] N. Harckerman, R. M. Hurd, 1st International Congress on Metallic Corrosion, Butterworths, London, p. 166 (1962).
- [69] B. Sathianandan, K. Balakrishan, N. Subramanyan, Brit. Corros. J, 5, 270 (1970).
- [70] P.N.G. Shankar, K.I. Vasu, J. Electrochem. Soc. Ind, 32, 47 (1983).
- [71] V.S. Sastri, J.R. Perumareddi, Corrosion, 50, 432 (1994).
- [72] Y. Abed, B. Hammouiti, F. Touhami, A. Aouniti, S. Kertit, A. Mansri, K. Elkasemi, Bull. Electrochem, 17, 105 (2001).
- [73] L. Elkadi, B. Mernari, M. Traisnel, F. Bentiss, M. Lagrenée, Corros. Sci, 42, 703 (2000).
- [74] A. Chetouani, B. Hammouiti, A. Aouniti, N. Benchat, Prog. Org. Coat, 45, 373 (2002).
- [75] F. Bentiss, F. Gassama, D. Barbry, L. Gengembre, H. Vezin, M. Lagrenée, M. Traisnel, Appl. Surf. Sci, 252, 2684 (2006).
- [76] K. Bekkouch, A. Aouniti, B. Hammouiti, J. Chim. Phys. Phys. Chim. Biol, 96, 838 (1999).
- [77] F. Touham, A. Aouniti, Y. Abbed, B. Hammouiti, S. Kertit, A. Ramdani, Bull. Electrochem, 16, 245 (2000).
- [78] E. Stupnisek-Lisac, M. Metikos-Hukovic, D. Lenticic, J. Vorkapic-Furac, K. Berkovic, Corrosion, 48, 924 (1992).
- [79] E. E. El-Sherbini, Mater.Chem. Phys, 61, 223 (1999).
- [80] A. M. S. Abdennanbi, A. I. Abdulhadi, S.T. A. Orabi, Corros. Sci, 38, 1791 (1996).
- [81] B. Mernari, H. Elattari, M. Traisnel, F. Bentiss, M. Lagrenée, Corros. Sci, 40, 391 (1998).
- [82] F. Bentiss, M. Lagrenée, M. Traisnel, B. Mernari, J. Appl. Electrochem, 29, 1073 (1999).
- [83] F. Bentiss, M. Lagrenée, M. Traisnel, J.C. Hornez, Corros. Sci, 41, 789 (1999).
- [84] F. Bentiss, M. Traisnel, L. Gengembre, M. Lagrenée, Appl. Surf. Sci, 161, 194 (2000).
- [85] M. A. Quraishi, D. Jamal, J. Appl. Electrochem, 32, 425 (2002).
- [86] M. M. Osman, E. Khamis, A. Micheal, Corros. Prev. & Cont, 41, 60 (1994).
- [87] S. Muralidharan, S. Iyer Venkatakrishna, Anti-Corros. Met & Mat, 44, 100 (1997).

- [88] E. Stupnisek-Lisac, Z. Ademovic, Proc. 8th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, p. 257 (1995).
- [89] F. Bentiss, M. Lagrenée, M. Traisnel, J.C. Hornez, Corrosion, 55, 968 (1999).
- [90] F. Bentiss, M. Traisnel, M. Lagrenée, Corros. Sci, 42, 127 (2000).
- [91] M. Lagrenée, B. Mernari, N. Chaibi, M. Traisnel, H. Vezin, F. Bentiss, Corros. Sci, 43, 951 (2001).
- [92] M.A. Quraishi, R. Sardar, Mat. Chem. Phys, 78, 425 (2002).
- [93] S.S. Abd, El-Rehim, S.A.M. Refacy, F. Taha, M.B. Saleh, R.A. Ahmed, J. Appl. Electrochem, 31, 429 (2001).
- [94] M.A. Quraishi, M.A. W. Khan, D. Jamal, M. Ajmal, S. Muralidharan, S. Iyer Venkatakrishna, J. Appl. Electrochem, 26, 1253 (1996).
- [95] M.A. Quraishi, M.A.W. Khan, M. Ajmal, S. Muralidharan, S. Iyer Venkatakrishna, Brit. Corros, J, 32, 72 (1997).
- [96] CHRISTIAN FIAUD, « Protection des tuyauteries contre la corrosion » www.techniques-ingenieur.com –, CORR 660 (2006).
- [97] M.R. GREGG, “Review of corrosion inhibitor developments and testing for offshore oil and gas production systems”, Backer Petrolite corporation, newfound land, Corrosion, Paper n° 04422 (2004).
- [98] S. PAPA VINASAM, “ Advances in the evaluation of corrosion inhibitors in the laboratory and in the prediction of field performance based on laboratory evaluation (TEG253X)” Journal of science and engineering, corrosion, Vol 62, n°1, Nace International, Houston, TX, January (2006).
- [99] Corrosion and Corrosion Protection Handbook, Edited by Philip A. Schweitzer, New York, pp. 469-495 (1983).
- [100] A. Cornet, J. P. Deville, Physique et Ingénierie de Surface, EDP Sciences, 1998.
- [101] D. David, R. Caplain, Méthodes usuelles de caractérisation des surfaces, Société française de métallurgie (1988).
- [102] J. M. Layet, Microcaractérisation de solides, CNRS (1989).

Chapitre 2
Techniques d'étude et conditions
Expérimentales

Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes expérimentales, électrochimiques et gravimétriques, utilisées dans ce mémoire. Une description des matériaux, de l'électrolyte, et des montages effectués, est également donnée.

1. Matériaux

1.1. Echantillon

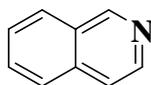
Le matériau testé dans cette étude est un acier commercial

1.2. Milieu électrolytique

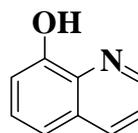
L'électrolyte est une solution acide préparée à partir d'une solution commerciale, acide sulfurique (96%) et de l'eau distillée.

1.3. Composés utilisés

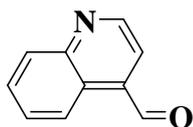
Les composés testés dans cette étude sont des quinoléines commerciales comme, l'isoquinoléine (98%), 8-Hydroxyquinoléine (99%), la quinine (99%), 4-quinoléincarboxaldéhyde (95%).



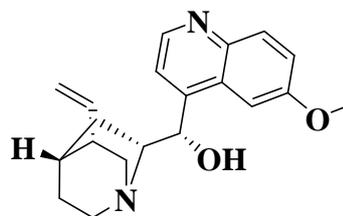
isoquinoléine (IQ)



8-hydroxyquinoléine (HQ)



4-quinoléincarboxaldéhyde
(QC)



quinine (QN)

L'intervalle des concentrations utilisées pour les quatre inhibiteurs est de 10^{-3}M à 10^{-2}M . cet intervalle de concentration a été déterminé après étude de la solubilité des inhibiteurs dans le milieu corrosif.

2. Dispositifs et protocoles expérimentaux

2.1. Méthode par perte de masse

Cette méthode consiste à exposer des échantillons à un milieu corrosif pendant un temps déterminé et à mesurer la différence de masse des échantillons avant et après chaque essai.

2.1.1. Dispositifs

- un bain marie (Kottermann Labrtechnik) a été utilisé pour le maintien de l'électrolyte à la température désirée.
- des béchers de 250ml.
- des fils isolés utilisés comme support des échantillons.
- une tronçonneuse à disque en lubrifiant utilisée pour le coupage des échantillons.
- des papiers abrasifs (Lynx) de granulométrie (SiC#150, SiC#180, SiC#220, SiC#400, SiC#2000) utilisés pour le polissage des échantillons.
- une balance de précision (Sartorius BL. 60B).

2.1.2. Protocoles de la mesure gravimétrique

2.1.2.1. Préparation de l'échantillon

Les étapes sont préparées comme suit :

- prélèvement d'échantillon à l'aide d'une tronçonneuse, dans ce cas les échantillons sous forme rectangulaire de surface 2,90 cm².
- polissage, les échantillons d'acier subissent un polissage au papier abrasif Sic de granulométrie décroissante (du grain 150 jusqu'au 2000).
- les échantillons sont ensuite rincés à l'eau distillée, dégraissés par l'éthanol et séchés à l'étuve.

2.1.2.2. Protocole.

Les essais de perte de poids sont effectués en fixant un échantillon sur un file support en polymère dans un bûcher contenant 100 ml de l'électrolyte. Un bain marie a été utilisé pour permettre le maintien de l'électrolyte à la température désirée. Les échantillons

utilisés sont rectangulaires et présentent une surface totale 2.92 cm² (deux faces + les côtés).les échantillons subissent un rinçage à l'eau distillée, un dégraissage à l'éthanol et un rinçage à l'eau distillée, enfin un séchage. Les échantillons sont pesés après et avant chaque essai.

2.1.2.3. Mesure le taux et la vitesse de corrosion

Le taux de corrosion, par la méthode de perte de masse, est déterminé par la formule suivante :

$$\Delta m = m_0 - m_1$$

m₀ (mg) : la masse de l'échantillon avant l'essai.

m₁ (mg) : la masse de l'échantillon après l'essai.

Δm (mg) : la perte de masse (le taux de corrosion) de l'échantillon.

La vitesse de corrosion (W) est déterminée par la l'équation suivante :

$$W = \frac{\Delta m}{s t}$$

Δm : la perte de masse en mg.

S : la surface exposée en cm².

t : le temps d'exposition dans la solution en heure.

2.1.2.4. L'efficacité inhibitrice

L'efficacité inhibitrice (E%) des composés étudiés est calculée en utilisant la relation suivante :

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

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

2.2. Méthode électrochimique

2.2.1. Dispositif

L'étude électrochimique a été réalisée à l'aide d'une chaîne électrochimique qui comprend :

- un potentiostat/galvanostat PG201.
- une unité de traitement informatique comprenant un micro-ordinateur PC doté d'un logiciel « Volta Master 1 » permettant de calculer les paramètres électrochimiques, et d'une imprimante.
- une cellule d'électrolyse en verre pyrex à trois électrodes thermostatées et à double paroi. De contenance 500 ml de forme cylindrique.
- une électrode de travail (ET) (acier), sous forme rectangulaire 1cm².
- une contre électrode en Platine (CE), assure le passage du courant.
- une électrode de référence au calomel saturée (ECS) (tacussel XR100).

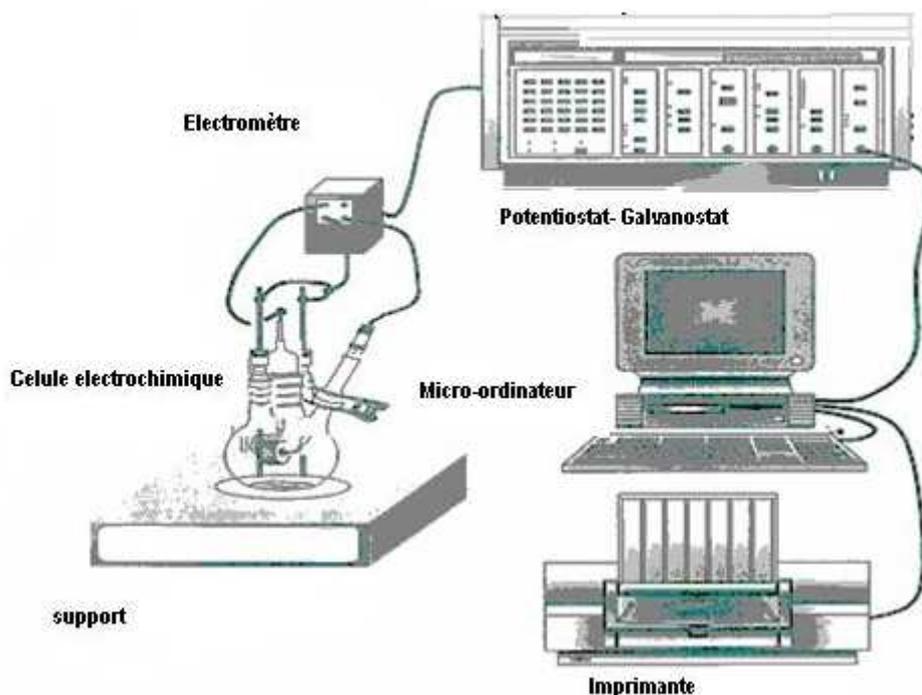


Figure 1. Schéma représentatif de la chaîne électrochimique de mesure.

2.2.1. Elaboration de l'électrode de travail

L'échantillon d'acier, coupé à l'aide d'une tronçonneuse sous une forme carrée de dimensions 1.0 cm · 1.0 cm a été par la suite soudé à un fil conducteur puis enrobé dans une résine thermodurcissable (constitué d'un durcisseur nommé AKRYFIX et de résine)

(Figure 2). L'enrobage est réalisé dans un moule en plastique. Ce moule est exposé à l'air ambiant pendant 24 heures pour permettre à la résine de se solidifier.

Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, l'électrode de travail subit, avant chaque essai, un prétraitement, qui consiste en un polissage de la surface de l'électrode de travail aux papiers abrasifs en de finesse en grains décroissante (180, 220,400, 2000) sous jet d'eau, le polissage est ensuite suivi d'un dégraissage à l'éthanol puis à l'eau distillée puis d'un séchage sous un flux d'air.

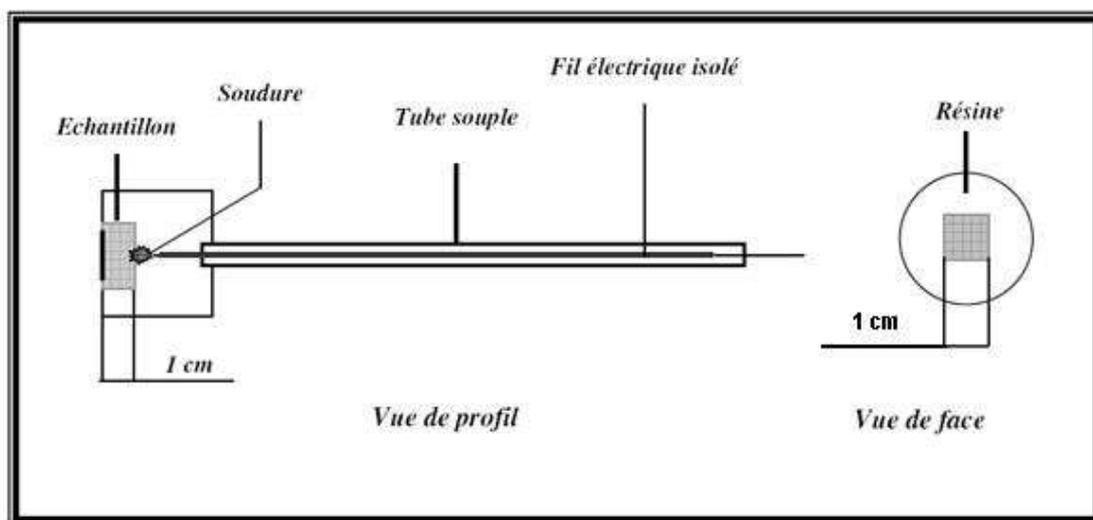


Figure 2. Schéma représentatif d'une électrode de travail utilisée dans les essais électrochimiques.

2.2.2. Protocole des mesures électrochimiques

2.2.2.1. Les courbes de polarisation

Les courbes de polarisation sont tracées à l'aide d'un appareil Volta Master1, piloter par un ordinateur.

L'utilisation d'un potentiostat permet de faire varier le potentiel de l'électrode de travail par rapport à une électrode de référence au calomel saturé.

L'intensité du courant mesurée est celle qui circule entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire.

Les mesures s'effectuent lorsque le potentiel libre est stable.

Les courbes de polarisation sont tracées dans un domaine de potentiel de (-700 mV/ECS à -300 mV/ECS) à une vitesse de balayage de 20 mV/s.

Les courbes sont enregistrées au moyen d'un ordinateur couplé avec le potentiostat à l'aide d'un logiciel Voltmaster 1.

2.2.2.2. Mesure de la vitesse de corrosion

La méthode de Tafel

Il s'agit en fait d'une méthode d'extrapolation basée sur l'équation $I = f(E)$ de Butler-Volmer. Par conséquent, les hypothèses nécessaires à l'établissement de cette équation sont à l'origine des limites liées à l'exploitation de cette technique. Si on représente la courbe de polarisation obtenue en coordonnées $\log(\text{densité de courant}) = f(E)$ (figure 3), l'intersection des droites anodique et cathodique, extrapolées au potentiel de corrosion, donne la densité de courant de corrosion i_{corr} (A.cm^{-2}).

A partir de la loi de Faraday, il est alors possible de définir une relation permettant de calculer la vitesse de corrosion :

$$V = \frac{i_{\text{corr}} t M}{n F \rho}$$

V : Vitesse de corrosion

i_{corr} : Densité de courant de corrosion, en A.m^{-2}

t : Temps d'immersion en sec

M : Masse molaire, en g.mol^{-1}

n : Nombre d'électrons.

F : Constante de Faraday = 96485 C.mol^{-1}

ρ : Masse volumique, en g.cm^{-3}

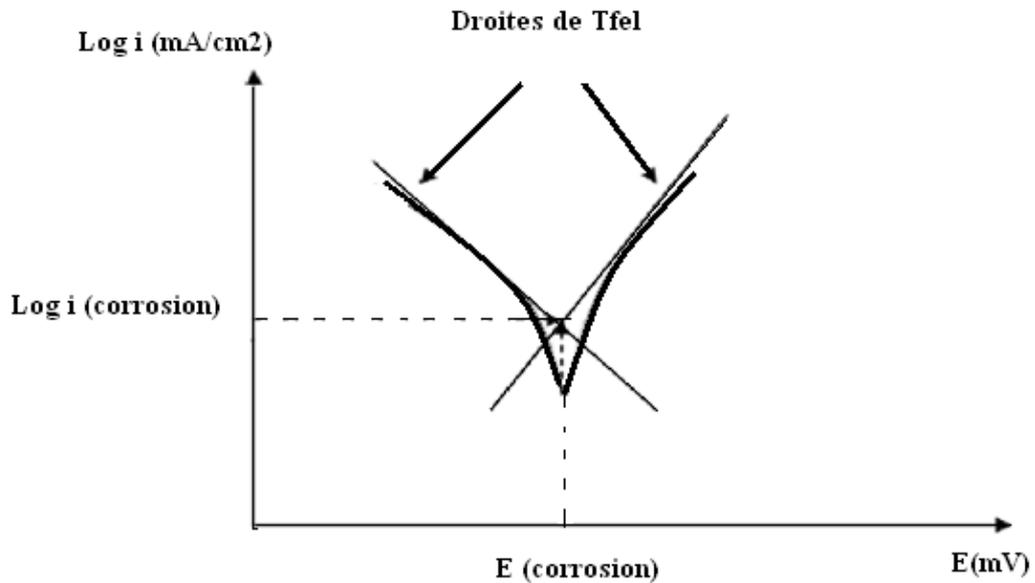


Figure 3. Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel.

Cette méthode peut être aisément mise en œuvre en laboratoire (par l'utilisation d'un potentiostat), mais elle présente un certain nombre de limitations :

- les écarts de potentiel imposés à l'électrode doivent être relativement importants (généralement plus de 100 mV) ; il est donc probable qu'une modification appréciable de l'état de surface du métal et donc de i_{corr} se produise pendant le tracé de ces courbes.
- les courbes $E = f(\log i)$ doivent être linéaires sur au moins une décade en courant, ce qui ne peut pas toujours être vérifié à cause de la présence de dégagement gazeux ou d'un processus de polarisation par diffusion.

L'efficacité inhibitrice des inhibiteurs est donnée par la relation :

$$EI(\%) = 1 - \frac{i'_{\text{corr}}}{i_{\text{corr}}} \cdot (100)$$

Où i_{corr} et i'_{corr} représentent les densités de courant de corrosion déterminées par extrapolation des droites cathodiques de Tafel au potentiel de corrosion, en se servant du logiciel VoltaMaster, sans et avec addition de l'inhibiteur.

Chapitre 3
Résultats et discussions

Ce chapitre est consacré à la mise au point d'une formulation inhibitrice de corrosion utilisée à savoir des acides pour protéger l'acier en milieu acide. Elle est constituée de dérivés de la quinoléine. Dans notre travail nous avons utilisé deux techniques : La perte de poids et la méthode électrochimique (courbe de polarisation).

La première technique a pour but d'étudier différents paramètres qui influent sur l'inhibition de la corrosion en présence des inhibiteurs, notamment la concentration, le temps, la température et l'effet synergique.

La méthode électrochimique est utilisée pour déterminer le type et le mode d'action de ces inhibiteurs (inhibiteur anodique, cathodique ou mixte).

1. Etude en absence des inhibiteurs

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

Dans cette partie nous avons étudié l'influence de la concentration de l'acide sulfurique sur la corrosion du métal, pour cela on a testé les quatre concentrations suivantes : 0.25M, 0.5M, 0.75M, 1M. La vitesse de corrosion est déterminée après 2h d'immersion, à une température de 25°C.

Le tableau 1. Donne les valeurs de la concentration de l'acide (C) et la vitesse de la corrosion (W).

Tableau 1. La variation de la vitesse de corrosion de l'acier par rapport à la concentration de l'acide sulfurique à 25°C.

C (M)	0.25	0.5	0.75	1
W (mg/cm ² .h)	0.062	0.118	0.135	0.159

Selon les résultats obtenus nous avons montré que la vitesse de corrosion augmente lorsque la concentration de l'acide H₂SO₄ augmente. La susceptibilité du matériau à la

corrosion est fonction du nombre de protons de l'électrolyte. Une forte concentration en protons dans la solution, augmente l'agressivité du milieu.

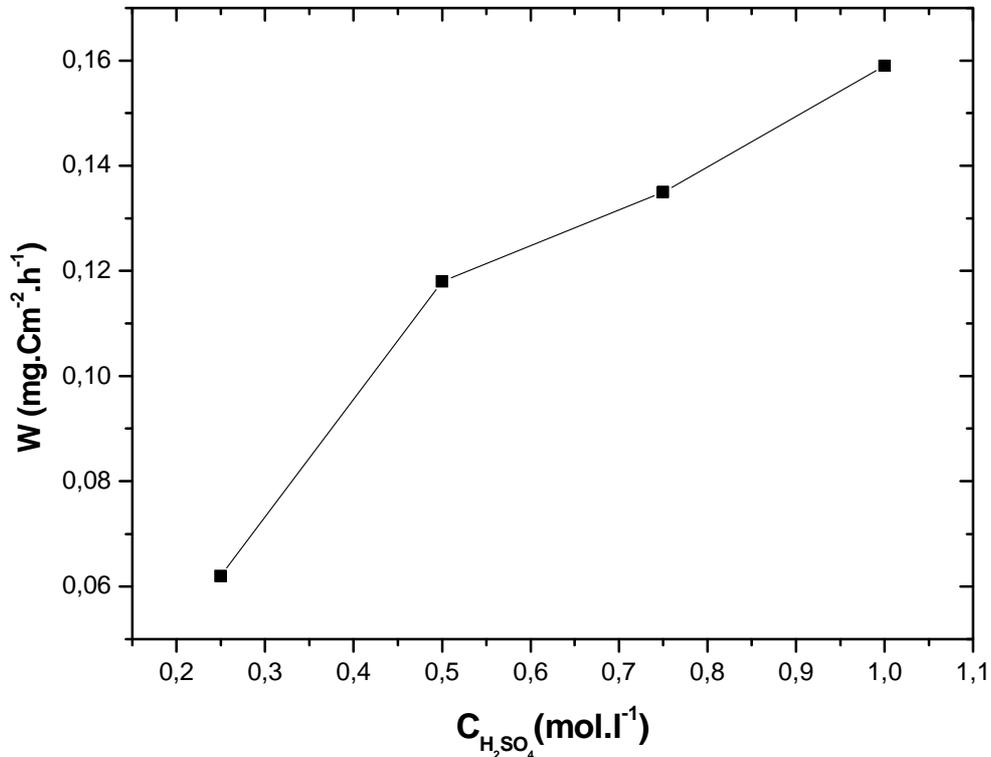


Figure 1. La variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de l'acide H_2SO_4 à $25^{\circ}C$.

1.2. L'effet du temps d'immersion

Parmi les facteurs qui ont un effet sur la vitesse de corrosion de l'acier, nous citons le facteur du temps d'immersion, donc pour cela nous avons testé différents temps d'immersion de l'acier à savoir 2h, 4h et 6h en milieu H_2SO_4 0.5M.

Tableau 2. vitesse de corrosion et temps d'immersion de l'acier dans H_2SO_4 0.5M à $25^{\circ}C$.

t (h)	2	4	6
W (g/cm ² .h)	1.18	0.103	0.102

L'analyse des résultats dans le tableau (2), montre clairement que la vitesse de corrosion de l'acier dans H_2SO_4 0.5M, diminue avec l'augmentation du temps d'immersion. Cette diminution provient de la formation spontanée de la couche protectrice adsorbée à la surface du métal diminue la dissolution de ce dernier.

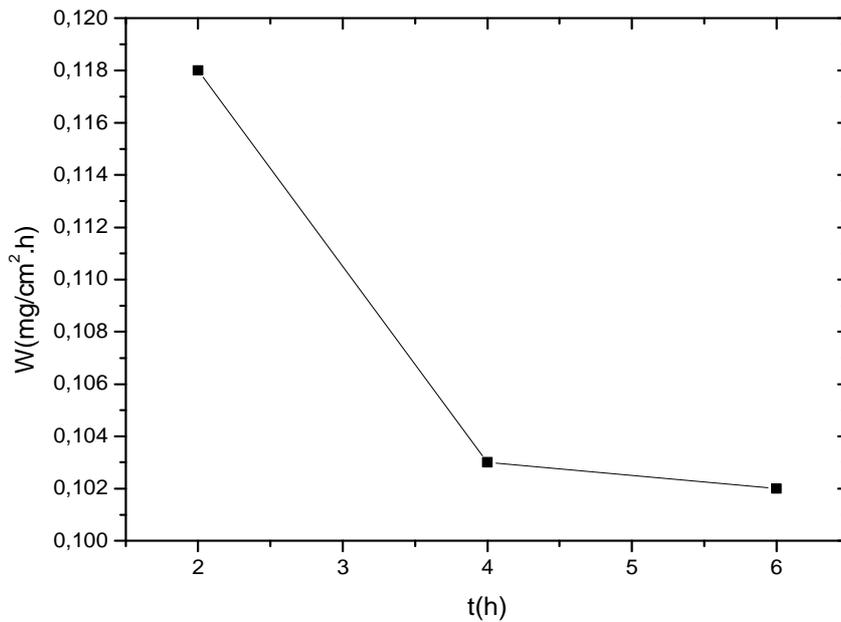


Figure 2 .Evolution de la vitesse de la corrosion en fonction du temps dans H_2SO_4 0.5M à 25°C.

1.3. L'effet de la température

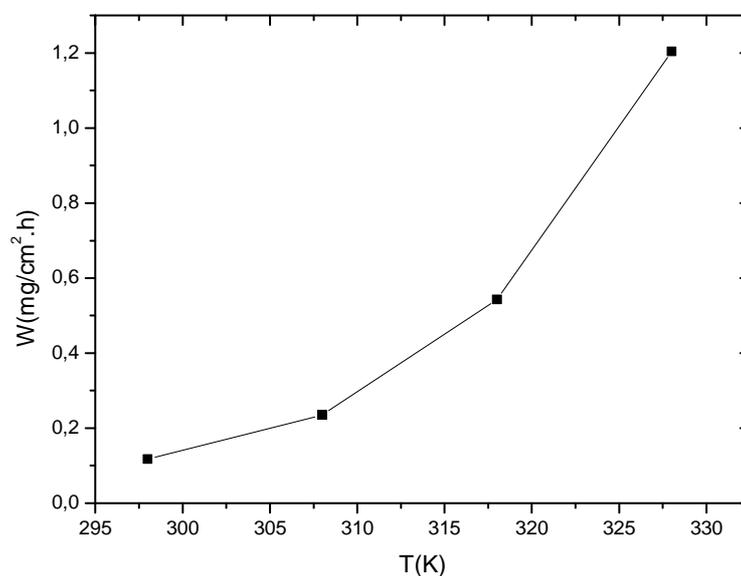
En général, la température a un effet important sur les phénomènes de corrosion : la vitesse de corrosion augmente lorsque la température augmente.

Afin de connaître l'influence de la température sur l'évolution de la vitesse de corrosion, nous avons réalisé une série de mesures que nous présentons dans le tableau 3.

Tableau 3. Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la température en milieu H_2SO_4 0.5M.

T(k)	298	308	318	328
W (mg/cm ² .h)	0.118	0.235	0.543	1.204

Selon les résultats obtenus, on remarque que la vitesse de corrosion augmente avec l'augmentation de la température, car la température accélère la cinétique des réactions [1].



Figur 3 .Evolution de la vitesse de la corrosion en fonction de la température dans H_2SO_4 0.5M.

2. Etude de la corrosion en présence des inhibiteurs

2.1. L'effet des dérivés de la quinoléine sur la corrosion de l'acier en milieu H_2SO_4 0.5M.

Dans cette partie nous avons étudié l'effet des dérivés de la quinoléine sur la corrosion de l'acier en milieu acide. Pour cela nous avons étudié l'influence de la concentration sur la corrosion de l'acier.

Les conditions expérimentales utilisées sont :

- concentration de l'acide H_2SO_4 0.5M
- la température de la solution 25°C
- le gamme de concentration des composés testés varie entre 10^{-3} à 10^{-2} M.

2.2. Influence de la concentration de l'inhibiteur

2.2.1. Etude gravimétrique

L'efficacité inhibitrice est déterminée après 2 heures d'immersion, à une température de 25°C.

Le tableau (4) donne les valeurs de la vitesse de corrosion (W) et le pourcentage de l'efficacité inhibitrice (EI%) calculée par gravimétrie pour différentes concentrations des inhibiteurs en milieu sulfurique 0.5M.

Tableau 4. Vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice de la corrosion dans H₂SO₄ 0.5M avec addition des inhibiteurs à 25°C.

Inhibiteur	Concentration (mol.l ⁻¹)	m (mg)	W (mg.cm ⁻² .h)	EI(%)
IQ	10 ⁻³	5.37	0.92	21.77
	2.5.10 ⁻³	4.49	0.77	35.18
	5.10 ⁻³	3.67	0.63	46.57
	7.5.10 ⁻³	3.27	0.56	52.17
	10 ⁻²	2.92	0.50	57.97
HQ	10 ⁻³	5.37	0.92	21.73
	2.5.10 ⁻³	4.14	0.71	39.13
	5.10 ⁻³	3.21	0.55	53.62
	7.5.10 ⁻³	2.62	0.45	61.51
	10 ⁻²	2.39	0.41	65.21
QC	10 ⁻³	3.85	0.62	44.13
	2.5.10 ⁻³	3.27	0.56	52.17
	5.10 ⁻³	2.92	0.50	57.53
	7.5.10 ⁻³	2.68	0.46	61.00
	10 ⁻²	2.45	0.42	63.81
QN	10 ⁻³	2.9	0.48	59.19
	2.5.10 ⁻³	2.33	0.40	65.91
	5.10 ⁻³	2.2	0.34	71.01
	7.5.10 ⁻³	1.81	0.31	73.91
	10 ⁻²	1.57	0.28	75.70

A partir des résultats obtenus dans le tableau 4 nous pouvons faire les remarques suivantes :

L'addition de ces composés au milieu corrosif a une influence sur la vitesse de corrosion (w) de l'acier. Cette diminution de (w) est probablement due à l'adsorption de ces composés à la surface métallique [2].

La vitesse de corrosion diminue tandis que l'efficacité inhibitrice croît avec la concentration en inhibiteur. Ce comportement pourrait être attribué à la forte interaction des inhibiteurs avec la surface du métal, il résulte de l'adsorption des molécules sur la surface du métal [3]. L'adsorption de ces composés sur la surface métallique peut être attribuée aux atomes d'azote et d'oxygène qui fournissent leur paire électronique au métal en présence des sites actifs à la surface métallique et faire des liaisons entre eux [4].

L'efficacité inhibitrice de ces composés varie d'un composé à un autre. Les composés qui contiennent les atomes d'azote et d'oxygène leurs efficacités est supérieure aux composés qui contiennent l'atome d'azote seul. La Quinine présente une meilleure efficacité inhibitrice de (75.70%).

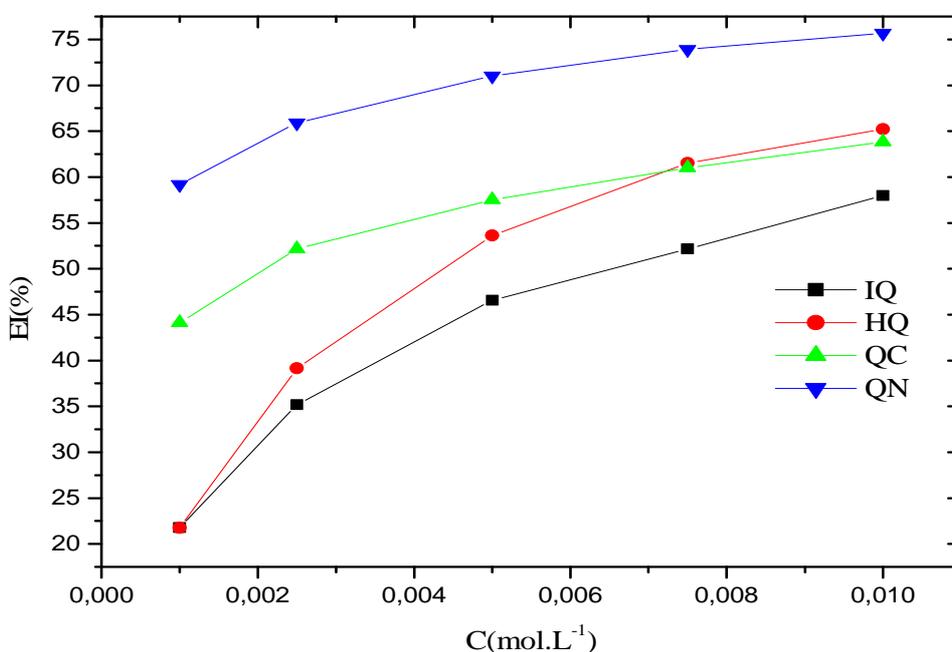


Figure 4. Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration des inhibiteurs.

2.2.2. Etude électrochimique

Les Figures (5, 6, 7, 8) représentent les courbes de polarisation cathodiques et anodiques de l'acier, en milieu H_2SO_4 sans et avec addition des inhibiteurs à différentes concentrations. Les paramètres électrochimiques tirés de ces courbes sont donnés dans le tableau (5).

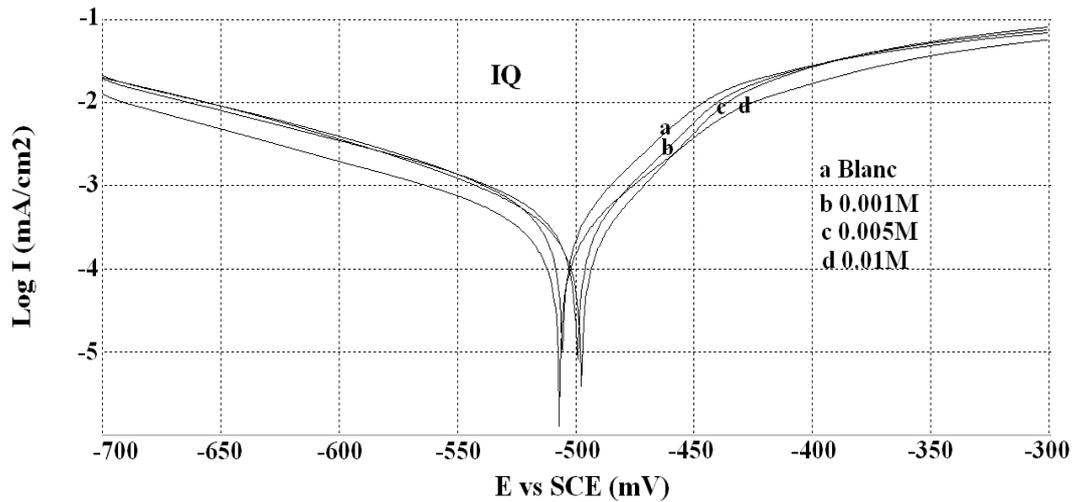


Figure 5. Courbes de polarisation de l'acier dans H_2SO_4 0.5M sans et avec addition de différentes concentration de IQ.

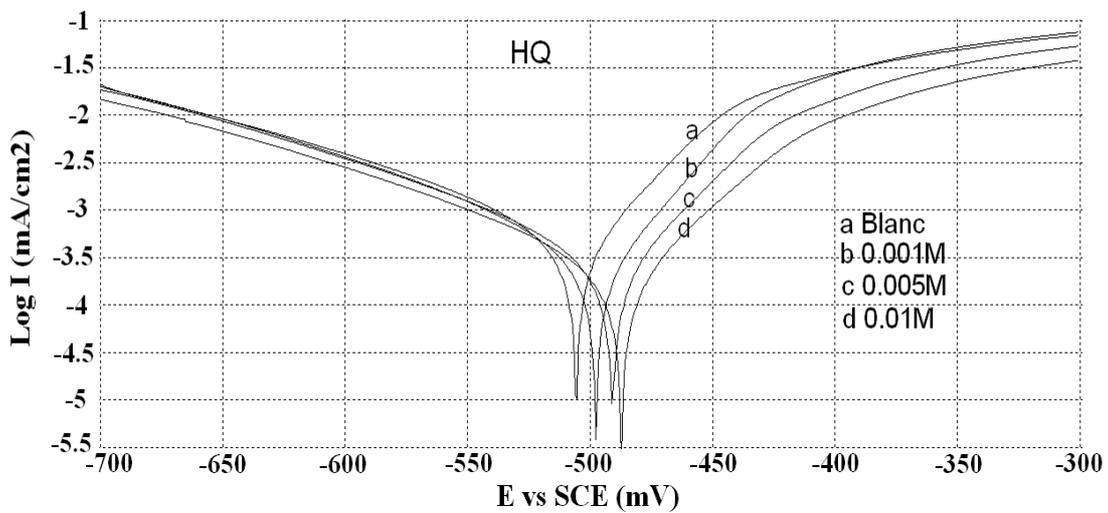


Figure 6. Courbes de polarisation de l'acier dans H_2SO_4 0.5M sans et avec addition de différentes concentration de HQ.

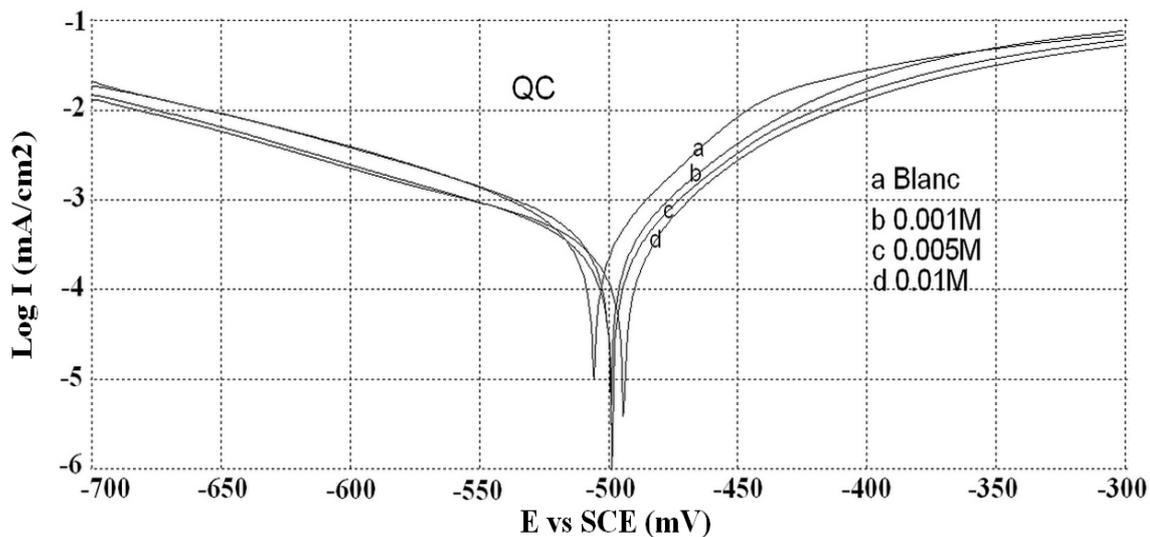


Figure 7. Courbes de polarisation de l'acier dans H_2SO_4 0.5M sans et avec addition de différentes concentration de QC.

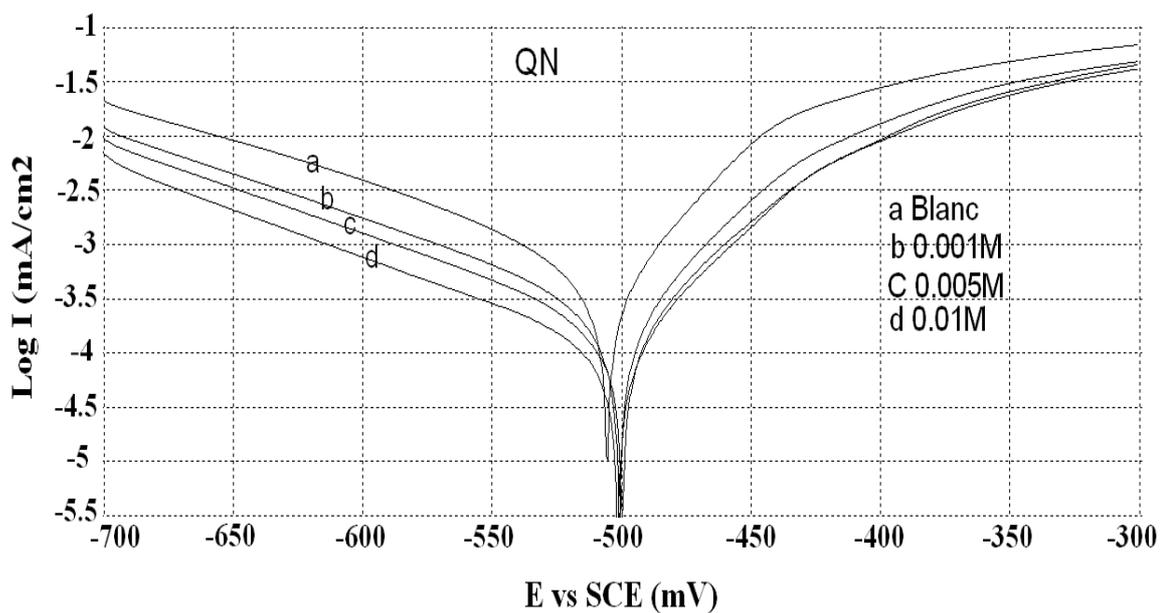


Figure 8. Courbe de polarisation de l'acier dans H_2SO_4 0.5M sans et avec addition de différentes concentrations de QN.

Tableau 5. Efficacité inhibitrice et paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes courant-tension de l'acier dans H₂SO₄ 0.5 M sans et avec addition des inhibiteurs à différentes concentrations.

C (M)	-E (mv)	I _{corr} (mA .cm ⁻²)	b _a (mv)	b _c (mv)	EI(%)
Blanc	505.6	0.6397	52.85	-119.4	-
IQ					
10 ⁻³	499.3	0.599	31.80	-131	6.36
5.10 ⁻³	505	0.5206	35.20	-129	18.61
10 ⁻²	506.9	0.31	40.20	-128.4	51.53
HQ					
10 ⁻³	497.6	0.3530	50.82	-96.6	28.47
5.10 ⁻³	490.8	0.3147	52.13	-99.3	50.80
10 ⁻²	487.1	0.2309	76.36	-97.7	63.90
QC					
10 ⁻³	500.5	0.3770	42.4	-74.1	41.06
5.10 ⁻³	500.1	0.2660	44.3	-90.8	58.84
10 ⁻²	495.5	0.2440	45.1	-99.2	61.85
QN					
10 ⁻³	500.9	0.1736	34.40	-83.4	72.86
5.10 ⁻³	499.7	0.1660	39.55	-111.1	74
10 ⁻²	501.5	0.1110	38.40	-117.7	82.64

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

- Les courbes de polarisation cathodique se présentent sous forme de droites indiquant que la réaction de réduction de l'hydrogène à la surface de l'acier se fait selon un mécanisme d'activation pure.
- L'action des inhibiteurs se traduit par une diminution des courants anodiques et cathodiques. Ce résultat montre que l'addition des inhibiteurs réduit la dissolution anodique du fer et retarde l'évolution de la décharge des ions H⁺.

- L'ajout des inhibiteurs fait varier légèrement les valeurs de la pente cathodique b_c . Ce résultat suggère que le mécanisme de réduction du proton n'est pratiquement pas affecté par l'addition des inhibiteurs.

- Le potentiel de corrosion varie très peu avec l'augmentation de la concentration des inhibiteurs, confirmant ainsi le caractère mixte des inhibiteurs avec toutefois une légère tendance anodique.

2.3. Influence du temps d'immersion

Compte tenu l'importance de ce paramètre, nous avons tracé la courbe de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion. Le choix de la concentration ($10^{-2}M$) des inhibiteurs est justifié par le fait qu'à cette concentration, la valeur de l'efficacité est maximale.

Tableau 6. Variation de la vitesse de la corrosion et efficacité inhibitrice en fonction du temps d'immersion.

Composé	2h		4h		6h	
	W ($mg.cm^{-2}.h^{-1}$)	EI(%)	W ($mg.cm^{-2}.h^{-1}$)	EI(%)	W ($mg.cm^{-2}.h^{-1}$)	EI(%)
Blanc	1.18	-	1.03	-	1.02	-
IQ	0.5	57.97	0.38	65.28	0.34	66.66
HQ	0.41	65.21	0.33	67.76	0.26	73.88
QC	0.42	63.81	0.34	66.94	0.33	67.77
QN	0.28	75.70	0.19	81	0.18	82.22

Nous pouvons remarquer que l'augmentation du temps d'immersion conduit à un accroissement de l'efficacité inhibitrice et à une diminution de la vitesse de corrosions.

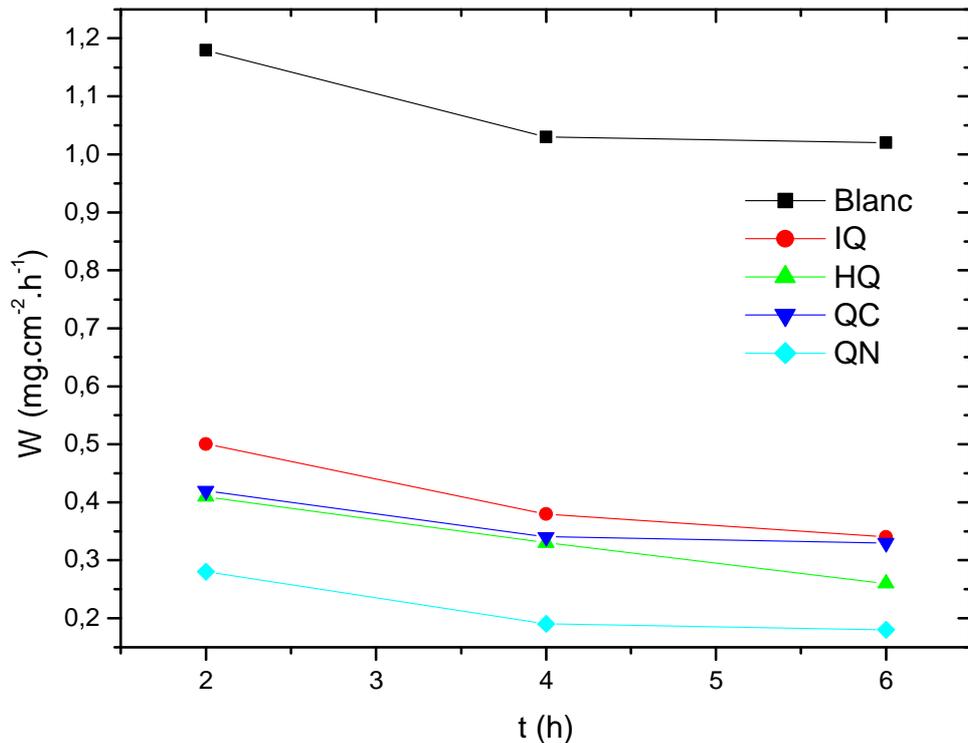


Figure 9. Variation de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion.

2.4. L'effet de la température

La plupart des réactions chimiques et électrochimiques deviennent plus rapides lorsque la température augmente.

En général, la température a un effet important sur les phénomènes de corrosion : la vitesse de corrosion augmente lorsque la température augmente, et cette augmentation de température induit, de fait, des changements sur l'action des inhibiteurs [5]. Le mécanisme d'inhibition est amélioré partiellement aux températures élevées. [6]

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 tartrique et /ou malique en présence dans l'intervalle 35-55 °C) [7], soit pour la protection du cuivre (par le benzotriazole dans l'intervalle (30-65 °C) [8]. 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 [9] et de dérivés de la pyridazine sur la corrosion du fer armco [10] 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) [11]. Il distingue :

1. Les inhibiteurs pour lesquels $E_a^i > E_a$, qui s'adsorbe 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 [8]. 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 [12].
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.

Afin de connaître l'influence de la température sur l'évolution de la vitesse de corrosion et le pouvoir inhibiteur des composés étudiés, nous avons effectué une étude dans l'intervalle de température 25-55 °C à l'aide des mesures gravimétriques. Nous avons choisi la concentration 10^{-2} M des inhibiteurs car la valeur de l'efficacité est maximale à cette

concentration. Les valeurs de la vitesse de corrosion (W_{corr}), l'efficacité inhibitrice (EI), le taux de recouvrement (θ) des inhibiteurs en fonction de la température sont données dans le tableau (7).

θ est calculé par la relation suivante :

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

Le réarrangement de cette équation donne :

$$\theta = \frac{W_{\text{corr}} - W_{\text{corr (inh)}}}{W_{\text{corr}} - W_{\text{sat}}} \quad (2)$$

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 :

$$\theta = \frac{W_{\text{corr}} - W_{\text{corr (inh)}}}{W_{\text{corr}}} \quad (3)$$

Tableau 7. Influence de la température sur la vitesse de corrosion de l'acier en milieu H₂SO₄ 0.5M sans et avec addition des inhibiteurs.

Composés	T (K°)	W (mg.cm ⁻² .h ⁻¹)	EI(%)	θ
Blanc	298	1.18	-	-
	308	2.35	-	-
	318	5.43	-	-
	328	12.04	-	-
IQ	298	0.50	57.97	0.5797
	308	0.87	62.77	0.6277
	318	1.93	64.35	0.6435
	328	4.19	65.14	0.6514
HQ	298	0.41	65.21	0.6521
	308	0.91	61.31	0.6131
	318	2.14	60.56	0.6056
	328	5.43	54.90	0.5490
QC	298	0.42	63.81	0.6387
	308	0.74	68.61	0.6861
	318	1.68	69.08	0.6908
	328	3.54	70.55	0.7055
QN	298	0.28	75.70	0.7570
	308	0.54	76.64	0.7664
	318	1.08	80.12	0.8012
	328	2.11	82.50	0.8250

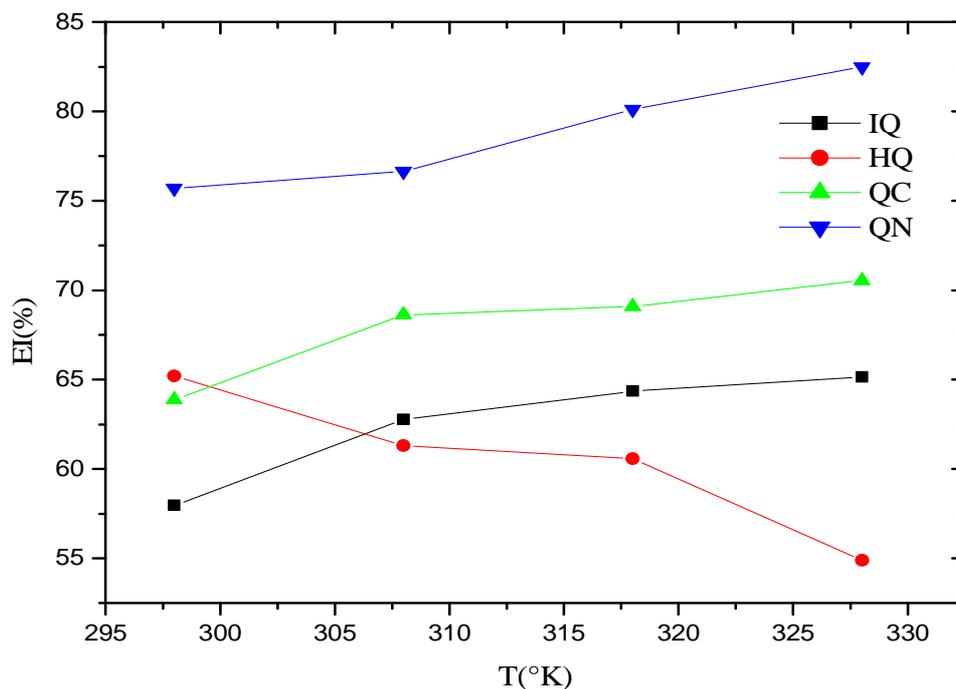


Figure 10. Effet de la température sur l'efficacité inhibitrice de l'acier en milieu H_2SO_4 0.5M contenant $10^{-2}M$ de l'inhibiteur.

A partir des résultats obtenus nous constatons que :

- dans tous les cas, il y'a une augmentation de la vitesse de corrosion en fonction de la température. L'évolution de la vitesse de corrosion dans la solution corrosive seule (H_2SO_4 0.5M) présente une croissance régulière et rapide, confirmant une dissolution métallique croissante avec l'augmentation de la température.

- même En présence de HQ, la vitesse de corrosion augmente avec l'augmentation de la température, l'efficacité inhibitrice et le taux de recouvrement diminue montrant un phénomène de désorption.

-l'augmentation de la vitesse de corrosion en présence de IQ, QC, et QN, avec la température contrairement à celle observée dans le cas du témoin. Ainsi, l'efficacité inhibitrice et le taux de recouvrement augmentent avec l'augmentation de la température. Ce comportement a été expliqué par Ammar et Coll. Comme le résultat des interactions spécifiques possibles entre la surface de fer et l'inhibiteur [13]. Singh et Coll. Considèrent que l'augmentation de la température produit une augmentation de la densité

électronique au tour des centres d'adsorption, ce qui explique la meilleure efficacité inhibitrice [14].

Ivanov considère l'augmentation de (EI) avec la température comme le changement dans la nature du mode d'adsorption, l'inhibiteur est physisorbé à basse températures, alors que chimisorption est favorisé à mesure que la température augmente [15].

La Figure (11) illustre la variation du logarithme de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température absolue.

Nous remarquons d'après la Fig. (11) qu'en absence ou en présence des inhibiteurs les courbes $\ln W_{\text{corr}} = f(1/T)$ suivent la loi d'Arrhénius :

$$W = K \exp\left(\frac{-E_a}{R T}\right) \quad (4)$$

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

Nous pouvons donc calculer les énergies d'activation à partir de la relation d'Arrhenius.les valeurs de l'énergie d'activation (E_a) sans et avec addition des inhibiteurs sont données dans le tableau (8)

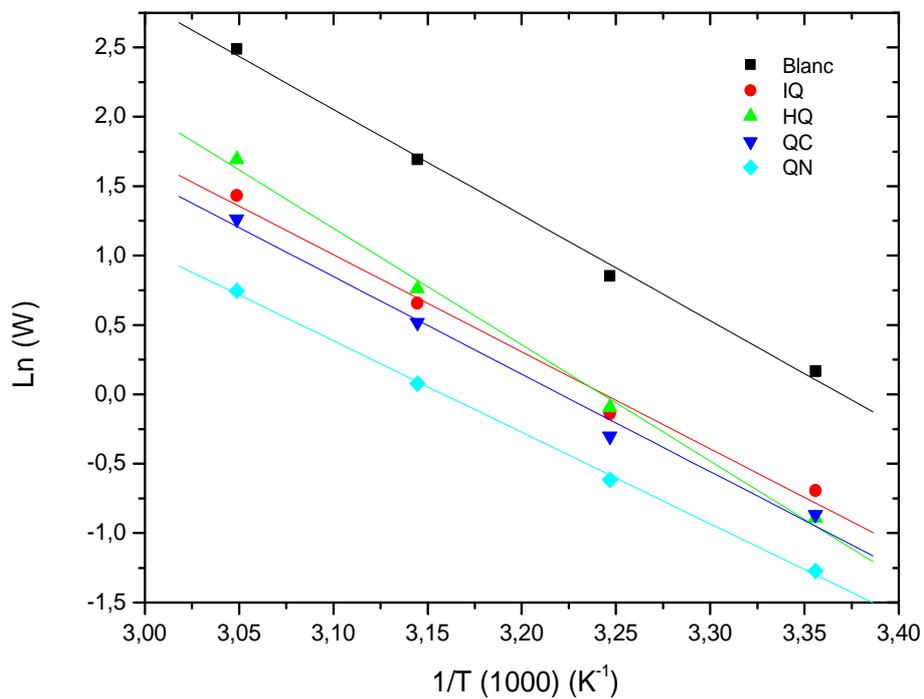


Figure 11. Variation de Ln(W) en fonction de l'inverse de la température.

Tableau 8. Energie d'activation de dissolution de l'acier dans H₂SO₄ 0.5M seul et en présence des inhibiteurs.

Composé	E _a (kJ .mol ⁻¹)
Blanc	63.33
IQ	58.15
HQ	69.82
QC	58.50
QN	54.83

Au vu des résultats du tableau (8) nous pouvons remarquer que :

-l'énergie d'activation en présence du HQ est supérieur à celle correspondante à H₂SO₄ 0.5M seul.

-les énergies d'activation en présence d'IQ, QC et de QN sont inférieures à celle correspondante à H₂SO₄ 0.5M seul.

-la diminution des valeurs de E_a en présence des inhibiteurs est typique à la chimisorption de ces inhibiteurs (IQ, QC, QN) sur la surface de l'acier [16]. 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 [17]. 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 [18].

Une formule alternative de l'équation d'Arrhenius (4) permet de déterminer l'enthalpie et l'entropie d'activation selon l'équation suivante [19] :

$$W = \frac{RT}{N h} \exp\left(\frac{\Delta S_a^\circ}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_a^\circ}{RT}\right) \quad (5)$$

Où h est la constante de Plank, 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 ($\ln R/Nh + \Delta S_a^\circ/R$) [20]. 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 (9).

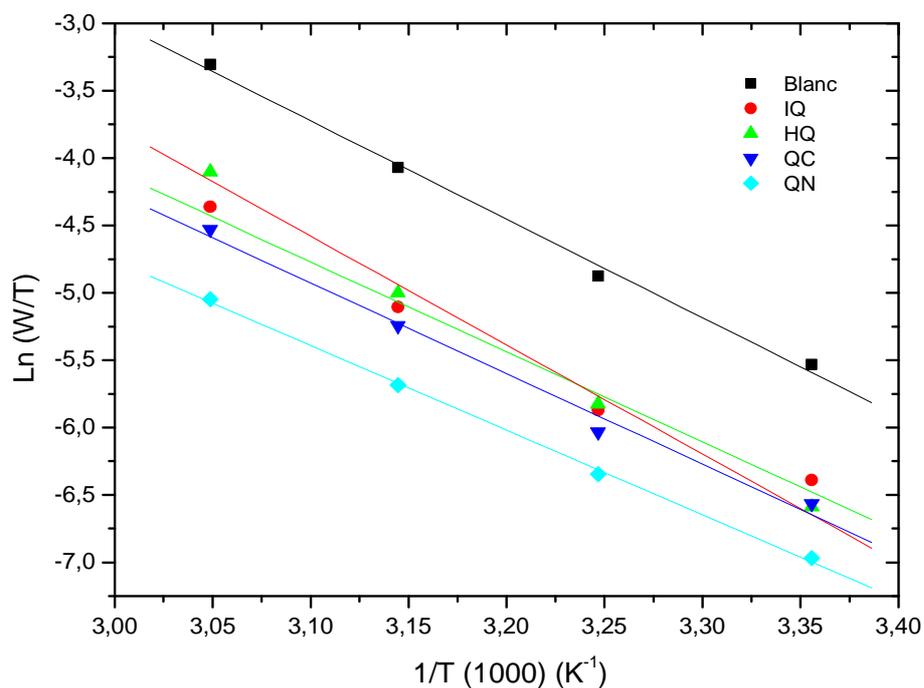


Figure 12. Variation de Ln (W/T) en fonction de l'inverse de la température.

Tableau 9. Enthalpie ΔH_a° et entropie ΔS_a° d'activation pour l'acier dans H_2SO_4 0.5M en absence et en présence des inhibiteurs.

composé	ΔH_a° (KJ/mol)	$-\Delta S_a^\circ$ (J /mol)
Blanc	60.73	40.19
IQ	55.55	64.98
HQ	67.22	27.21
QC	55.90	65.20
QN	52.23	80.43

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 activé [21,22].

2.5. Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont très importantes pour déterminer le mécanisme de la réaction électrochimique.

L'efficacité relative d'inhibition dépend :

- du taux de recouvrement de la surface métallique par les molécules d'inhibiteur ;
- de la fixation de la molécule d'inhibiteur sur le métal ;
- de la stabilité du complexe qui dépend de la planéité de la molécule.

Les valeurs de taux de recouvrement (θ) pour différentes concentrations des inhibiteurs obtenues à partir des mesures de perte de poids dans le domaine de température étudiée (25-55 °C) (tableau 7), ont été utilisées pour déterminer l'isotherme correspondante 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 (figure 13, 14, 15). Ces isothermes d'adsorption ont été utilisées pour d'autres inhibiteurs [23]. Selon ces isothermes, θ est relié à la concentration en inhibiteur (C_{inh}) par l'équation suivante :

$$\frac{\theta}{1-\theta} = K C_{inh} \quad (\text{Isotherme d'adsorption de Languir})$$

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

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

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.

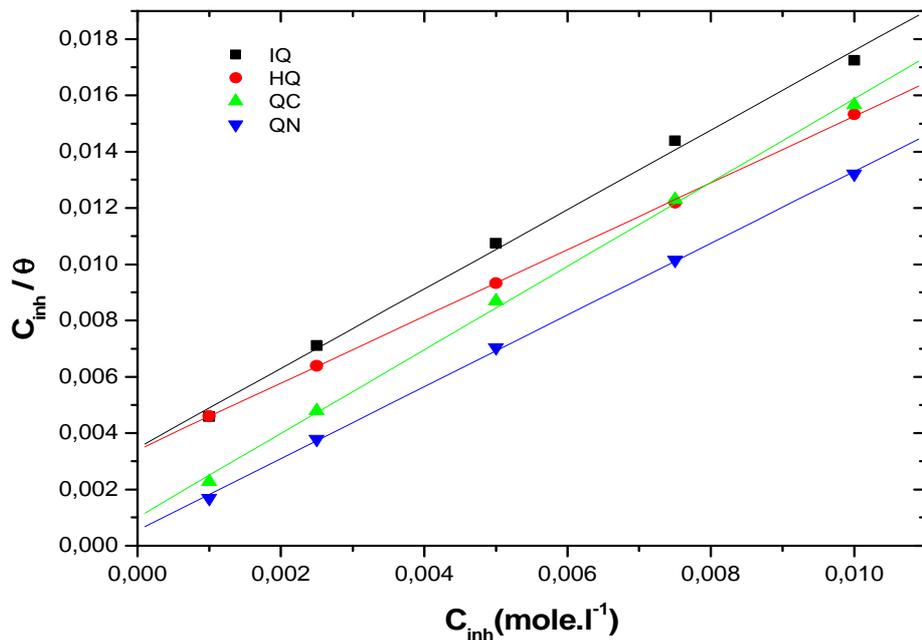


Figure 13. Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans H_2SO_4 0.5M en présence des inhibiteurs à 25°C.

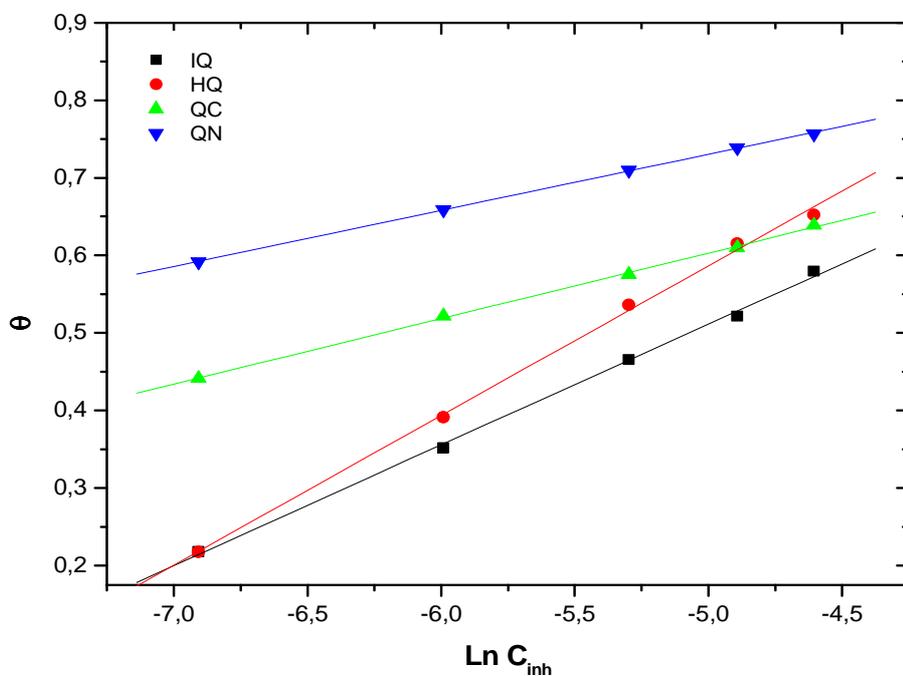


Figure 14. Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier dans H_2SO_4 0.5M en présence des inhibiteurs à 25°C.

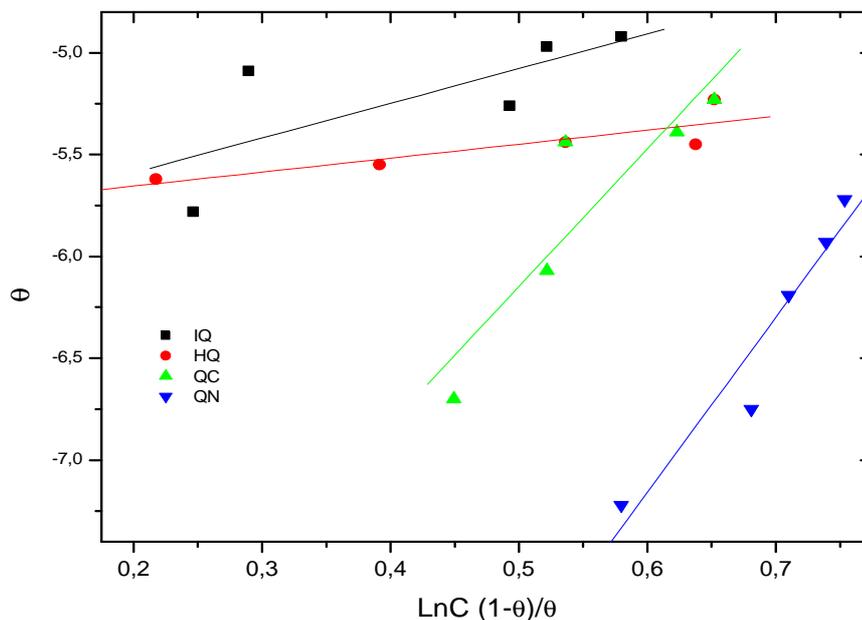


Figure 15. Isotherme d'adsorption de Frimkin de l'acier dans H_2SO_4 0.5M en présence des inhibiteurs à $25^\circ C$.

Les valeurs de θ sont présentées graphiquement selon l'isotherme d'adsorption convenable. Pour choisir l'isotherme d'adsorption convenablement nous avons utilisé le coefficient de corrélation (R^2) (Tableau 10).

La courbe C_{inh}/θ en fonction de la concentration est linéaire pour le HQ (figure 13), cela montre que l'adsorption du HQ sur la surface de l'acier en milieu sulfurique obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

La courbe θ en fonction de $\ln C_{inh}$ (figure 14) est linéaire pour les inhibiteurs IQ, QC et QN, montre que l'adsorption de ces inhibiteurs sur la surface de l'acier en milieu sulfurique obéit à l'isotherme d'adsorption de Temkin.

L'étude est détaillée pour les inhibiteurs IQ, HQ, QC, QN à différentes températures en milieu sulfurique en utilisant l'isotherme d'adsorption de Langmuir pour l'inhibiteur HQ, et l'isotherme d'adsorption de Temkin pour les inhibiteurs IQ, QC, QN. Les valeurs de la constante d'équilibre (K) ont été calculées (Tableau 10).

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

$$K = \frac{1}{55.5} \exp\left(\frac{-\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}}{RT}\right) \quad (6)$$

La valeur 55.5 est la concentration de l'eau en solution (mol.l^{-1}) [24]. L'énergie libre standard d'adsorption ($\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$) peut donc être calculée et la variation de celle-ci en fonction de la température permet de calculer l'enthalpie standard d'adsorption ($\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$). L'entropie standard d'adsorption ($\Delta S^{\circ}_{\text{ads}}$) peut être donc calculée par l'équation suivante :

$$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}} = \Delta H^{\circ}_{\text{ads}} - T \Delta S^{\circ}_{\text{ads}} \quad (7)$$

L'évolution de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ en fonction de la température est linéaire indiquant la bonne corrélation entre les paramètres thermodynamiques (figure 16). Les données thermodynamiques obtenues pour les inhibiteurs, en utilisant l'isotherme d'adsorption sont données dans le tableau (10).

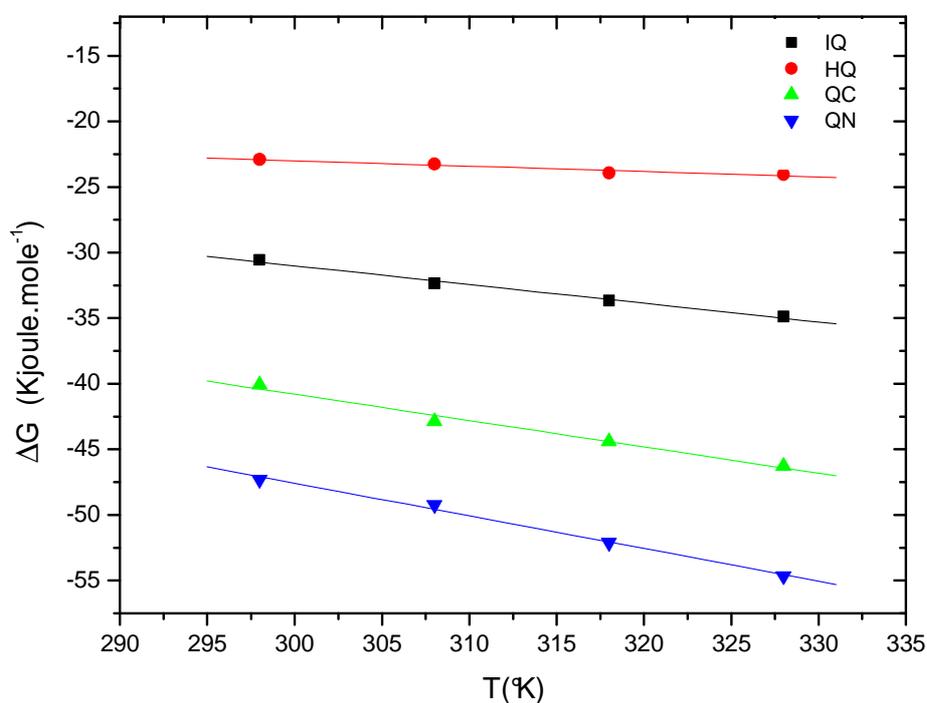


Figure 16. Variation de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ en fonction de la température.

Tableau 10. Paramètres thermodynamiques d'adsorption des inhibiteurs dans H₂SO₄ 0.5M.

	R ²	T (°K)	K (mol ⁻¹)	ΔG°_{ads} (KJ mol ⁻¹)	ΔH°_{ads} (KJ mol ⁻¹)	ΔS°_{ads} (KJ mol ⁻¹ K ⁻¹)
IQ	0.999	298	4085.70	-30.55	11.83	0.1428
		308	5554.98	-32.36		
		318	6146.08	-33.68		
		328	6464.81	-34.87		
HQ	0.999	298	187.43	-22.91	-10.82	0.0406
		308	158.46	-23.25		
		318	153.54	-23.92		
		328	121.72	-24.04		
QC	0.999	298	192408.92	-40.09	19.53	0.2011
		308	337254.86	-42.87		
		318	356554.43	-44.41		
		328	424339.95	-46.28		
QN	0.999	298	3548551.98	-47.31	27.02	0.3487
		308	4041579.69	-49.23		
		318	6542161.58	-52.11		
		328	9094407.17	-54.64		

Les valeurs négatives de ΔG°_{ads} indiquent la spontanéité des processus d'adsorption, et de 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 (adsorption physique), alors que celles proches de -40 KJ.mol^{-1} ou plus négatives impliquent un transfert de charge entre les molécules organiques et la surface métallique (chimisorption) [25,26]. Selon les valeurs de ΔG°_{ads} obtenues nous pouvons faire les remarques suivantes :

- pour l'inhibiteur HQ, les valeurs de ΔG°_{ads} sont proches de -20 KJ.mol^{-1} donc cet inhibiteur est physisorbé.
- pour les inhibiteurs IQ, QC, QN, les valeurs de ΔG°_{ads} sont voisines ou plus négatives de -40 KJ.mol^{-1} montrant que ces inhibiteurs sont chimisorbés.

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 [27], un processus exothermique d'adsorption ($\Delta H^{\circ}_{\text{ads}} < 0$) peut impliquer la physisorption et/ou la chimisorption. Pour notre cas les valeurs de $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$ pour les inhibiteurs IQ, QC, QN sont positives, indiquant que ces inhibiteurs sont chimisorbés sur la surface métallique, mais pour l'inhibiteur HQ la valeur de $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$ est négative, montrant que cet inhibiteur est physisorbé.

La valeur de $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$, plus élevée dans le cas de QN indique que ce dernier est plus adsorbé que les autres inhibiteurs sur la surface métallique. Ceci est en bon accord avec les résultats obtenus précédemment.

La valeur de $\Delta S^{\circ}_{\text{ads}}$ en présence de l'inhibiteur QN est élevée et positive, traduisant une augmentation du désordre qui intervient lors de la formation du complexe métal /espèces adsorbées [26].

2.6. L'effet synergétique des halogénures sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide par les dérivés de la quinoléine

L'inhibition de la corrosion peut être améliorée par la présence de plusieurs inhibiteurs ou par addition des halogénures dans le milieu corrosif. Cet effet est nommé l'effet de synergie. L'utilisation des halogénures a été reconnue par la première fois par Walpert [28] en 1930, qui a montré que l'addition de HCl diminue la vitesse de corrosion de l'acier dans l'acide sulfurique. de nombreux auteurs ont ensuite étudié ce phénomène tel que Iofa [29], Putilova [30], Ammar [31], Shumira [32], Hckerman [33,34], Conway [35], Kolotyrkin [36], Shmid [37].

2.6.1. L'effet des halogénures

2.6.1.1. L'effet de la concentration des halogénures

L'étude de l'action inhibitrice des KBr et KCl sur la tenue à la corrosion de l'acier en milieu sulfurique 0.5M à 25°C, est réalisée par gravimétrie pour une durée d'immersion

de 2 heures. Le tableau (11) regroupe les valeurs de la vitesse de corrosion (W) et de l'efficacité inhibitrice (EI%) pour différentes concentrations de KBr et KCl.

Tableau 11. Vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice de l'acier dans H₂SO₄ 0.5M avec addition de différentes concentrations de KBr et KCl à 25°C.

Composé	C (mol.l ⁻¹)	W (mg .cm ⁻² .h)	EI (%)
Blanc	0.5	1.18	-
KBr	5.10 ⁻³	0.667	43.77
	10 ⁻²	0.633	46.37
	5.10 ⁻²	0.273	76.81
	10 ⁻¹	0.239	79.71
KCl	5.10 ⁻³	0.839	28.98
	10 ⁻²	0.821	30.43
	5.10 ⁻²	0.513	56.52
	10 ⁻¹	0.462	60.86

D'après les résultats obtenus nous pouvons faire les remarques suivantes

L'addition de KBr et KCl en milieu corrosif s'accompagne d'une diminution de la vitesse de corrosion. Cette diminution est d'autant plus marquée quand la concentration en sel est élevée. En effet, EI(%) du KBr augmente avec l'accroissement de sa concentration dans l'acide sulfurique et atteint une valeur maximale de 79.71% en présence de 0.1M du KBr. En revanche, en présence de la même concentration en KCl ne dépasse pas 60.86%. Cette différence d'efficacité est généralement attribuée à la forte tendance d'adsorption des ions bromure (Br⁻) comparé aux ions chlorure (Cl⁻) [38,39],

et cette différence de tendance d'adsorption est due à la différence de l'électronégativité et le rayon ionique entre les ions bromures et chlorures [40, 41, 42,43].

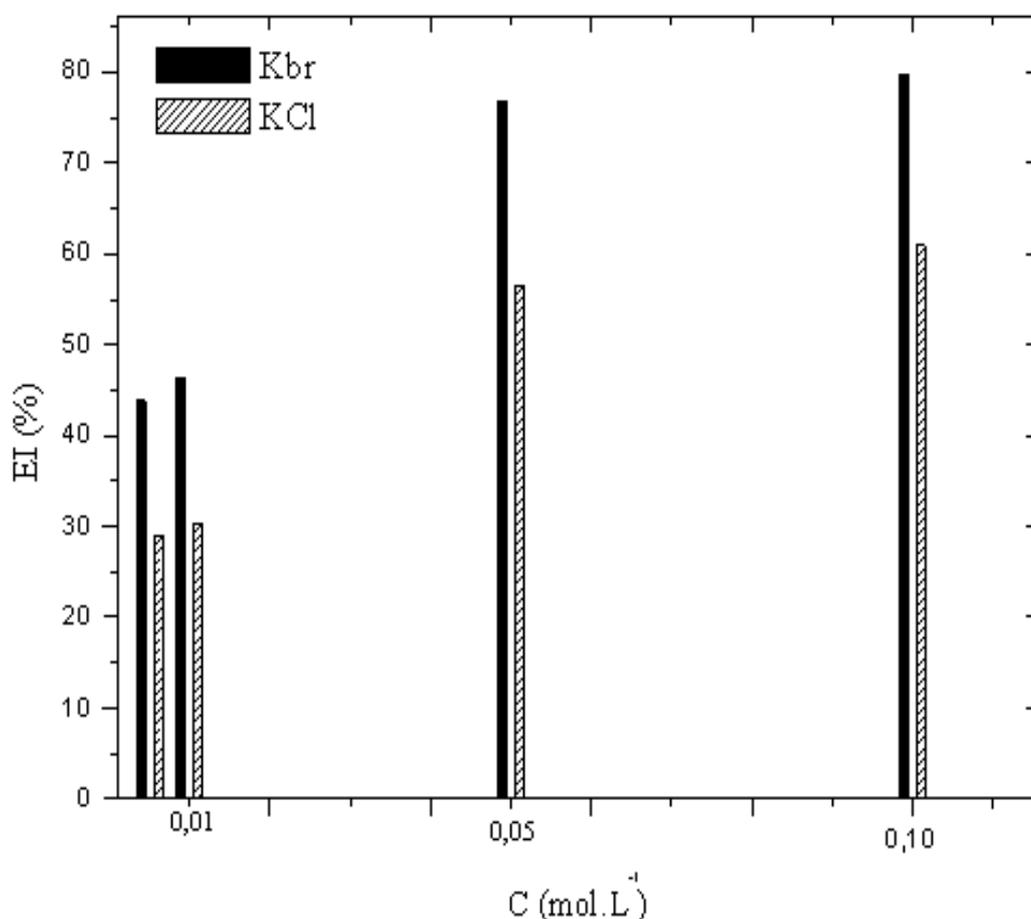


Figure 17. Comparaison du pouvoir protecteur de différentes concentrations de KBr et KCl.

2.6.2. Etude de l'effet de synergie

L'addition des ions halogénures à la solution corrosive est une méthode pratique et courante pour améliorer les propriétés inhibitrices d'un composé organique, particulièrement en milieu sulfurique [39,44]. Dans cette optique, l'étude de la résistance à la corrosion de l'acier dans H₂SO₄ 0.5M par des inhibiteurs en présence de sels d'halogénure, notamment le bromure de potassium (KBr) et le chlorure de potassium (KCl), a été réalisé à l'aide de la technique de gravimétrie.

L'étude de l'action inhibitrice des inhibiteurs IQ, HQ, QC, QN, en présence de différents halogénures tels que KBr, KCl, sur la corrosion de l'acier en milieu acide

sulfurique est effectuée à 25°C pour une durée d’immersion de 2 heures. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau (12)

Tableau 12. Vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice de la corrosion de l’acier dans H₂SO₄ 0.5M avec addition de 0.01M des inhibiteurs et différentes concentrations de KBr et KCl à 25°C.

	C (se l) (mol.l ⁻¹)	KBr			KCl		
		m (mg)	W (mg .cm ⁻² .h ⁻¹)	EI (%)	m (mg)	W (mg.cm ⁻² .h ⁻¹)	EI (%)
IQ	5.10 ⁻³	1.7	0.291	75.36	2.5	0.428	63.76
	10 ⁻²	1.4	0.239	79.71	1.6	0.273	76.81
	5.10 ⁻²	1.5	0.256	78.26	1.8	0.308	73.91
HQ	5.10 ⁻³	1.3	0.222	81.15	2.1	0.359	69.56
	10 ⁻²	0.8	0.136	88.40	1.6	0.273	76.81
	5.10 ⁻²	1	0.171	85.50	1.7	0.291	75.36
QC	5.10 ⁻³	1.5	0.256	78.26	2.3	0.393	66.66
	10 ⁻²	0.8	0.136	88.40	1.5	0.256	78.26
	5.10 ⁻²	1.2	0.205	82.60	1.8	0.308	73.91
QN	5.10 ⁻³	0.5	0.085	92.75	1	0.171	85.50
	10 ⁻²	0.2	0.034	97.10	0.7	0.119	89.85
	5.10 ⁻²	0.3	0.051	95.65	0.9	0.154	86.95

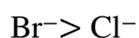
Tableau 13. Efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans H₂SO₄ 0.5M sans et avec addition 0.01M de KBr et 0.01 de KCl.

composé	C (mol.l ⁻¹)	EI (inhi) (%)	EI (inhi+KBr) (%)	EI (inhi+KCl) (%)
IQ	0.01	57.97	79.71	76.81
HQ	0.01	65.21	88.40	76.81
QC	0.01	63.87	88.40	78.26
QN	0.01	75.7	97.10	89.85

Au vu des résultats obtenus nous remarquons que :

La variation de la vitesse de corrosion (W) et de l'efficacité inhibitrice (EI%) en fonction du rapport de la combinaison (KBr + inhibiteur et KCl + inhibiteur) montre que l'efficacité inhibitrice est maximale lorsque les concentrations des inhibiteurs et des halogénures sont égaux, quand, les concentrations des halogénures sont au-dessus de celle des inhibiteurs, l'efficacité inhibitrice diminue. Donc, l'utilisation de quantité excessive des halogénures peut engendrer une occupation abusive de sites actifs par les ions Br⁻ et Cl⁻ au détriment de l'adsorption des molécules des inhibiteurs et par conséquent une diminution du pouvoir protecteur des inhibiteurs.

L'efficacité inhibitrice augmente avec la combinaison (inhibiteurs+halogénures). Cette augmentation est traduite par l'effet synergétique des halogénures. L'effet synergétique entre les inhibiteurs et KBr ou KCl, peut être expliqué par le fait que l'addition de KBr et KCl stabilisent l'adsorption des inhibiteurs sur la surface de l'acier, cette stabilisation résulte des interactions entre les molécules des inhibiteurs et les ions Br⁻ et Cl⁻, en particulier en présence des Br⁻. L'efficacité inhibitrice évolue dans l'ordre suivant :



Ceci est en bon accord avec les résultats trouvés par Hackerman et coll. [45] et Feng et Coll. [39]. Ce résultat peut être attribué à la différence de degré d'adsorption des anions à la surface métallique en créant des dipôles orientés et augmentent par conséquent l'adsorption des cations organiques sur ces dipôles [46].

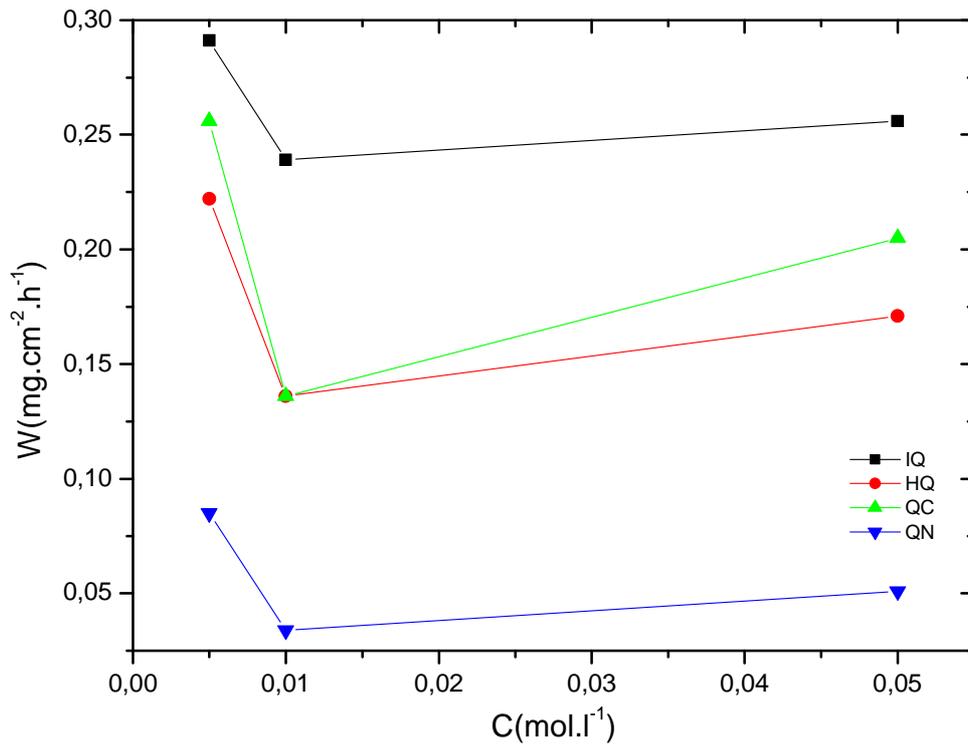


Figure 18. Vitesse de corrosion de l'acier dans H₂SO₄ 0.5M et des inhibiteurs 0.01M avec addition de différentes concentrations de KBr à 25°C.

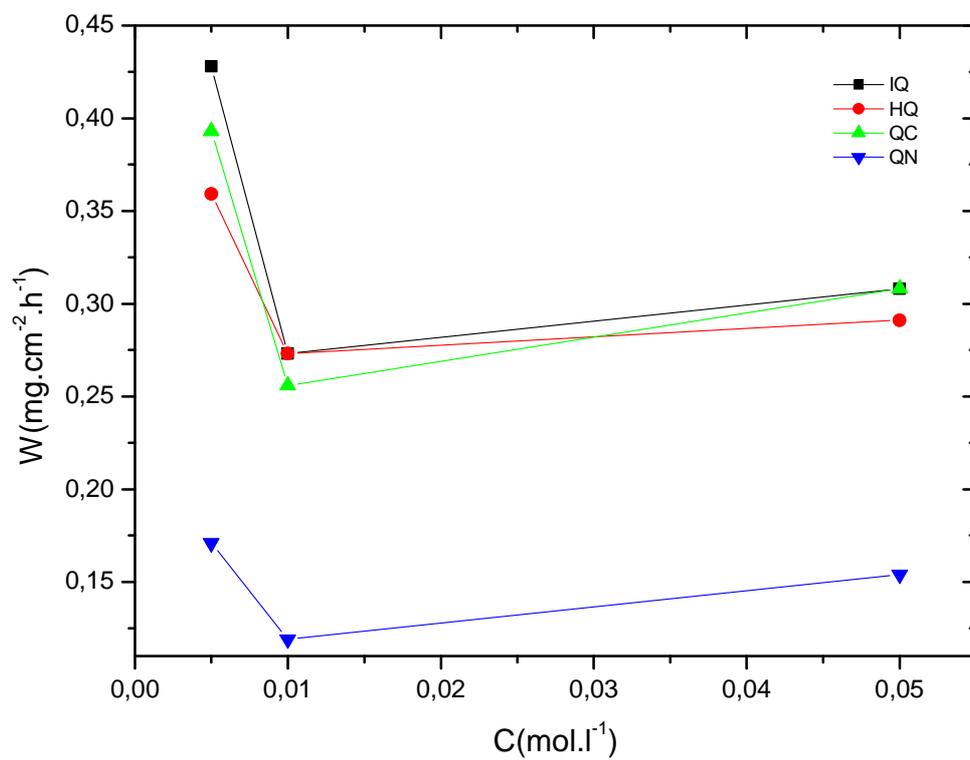


Figure 19. Vitesse de corrosion de l'acier dans H₂SO₄ 0.5M et des inhibiteurs 0.01M avec addition de différentes concentrations de KCl à 25°C.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de ce travail a été d'étudier les propriétés inhibitrices et l'évaluation du pouvoir protecteur de quatre inhibiteurs organiques de la famille des quinoléines (Isoquinoléine, 8-Hydroxyquinoléine, 4-Quinoléinecarboxaldéhyde, et la quinine) vis-à-vis de la corrosion d'un acier commerciale dans le milieu acide sulfurique 0.5M.

Tout d'abord nous avons étudié le comportement de l'acier dans le milieu sulfurique seul, ainsi que les facteurs qui affectent la vitesse de corrosion de l'acier, notamment la température, la concentration de l'acide et le temps d'immersion. Pour réaliser cette étude nous avons utilisé la méthode de perte de poids. Les résultats obtenus montrent que la vitesse de corrosion augmente avec l'augmentation de la concentration du milieu et de la température, tandis que celle-ci diminue avec l'augmentation du temps d'immersion.

Nous avons étudié également, le mode d'action de chaque composé ainsi que l'effet de la concentration de l'inhibiteur, l'effet de la température et l'effet du temps d'immersion. Le résultat obtenu, montre que la vitesse de corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur ; nous avons constaté que la quinine est plus efficace que les autres inhibiteurs. L'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation du temps d'immersion. Les courbes de polarisation, montrent que les inhibiteurs IQ, HQ, CQ et QN sont des inhibiteurs mixtes avec toutefois une légère tendance anodique. L'augmentation de la température affecte l'efficacité inhibitrice. Les données thermodynamiques obtenues pour ces inhibiteurs montrent que l'Isoquinoléine, le 4-Quinoléinecarboxaldéhyde et la quinine sont chimisorbés sur la surface de l'acier, par contre le 8-Hydroxyquinoléine est physisorbés sur la surface. L'adsorption de IQ, CQ, et QN sur la surface de l'acier suit l'isotherme de Temkine, tandis que l'adsorption de HQ suit l'isotherme de Langmuir.

Enfin pour améliorer le pouvoir protecteur de ces inhibiteurs nous avons étudié l'effet de synergie, par l'utilisation des halogénures KBr et KCl. l'addition de KBr et KCl au milieu corrosif diminue la vitesse de corrosion de l'acier et nous signalons que le KBr plus efficace que KCl.

La combinaison des inhibiteurs avec KBr et KCl augmente l'efficacité inhibitrice. Le KBr donne le meilleur résultat lorsqu'il est combiné avec les inhibiteurs étudiés. La quinine présente une meilleure efficacité inhibitrice en présence de KBr (97%) et KCl (89.85%).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] P. BOUMERSBACH, C. DUMONT, J.P. MILLET, "electrochemical characterization of a corrosion inhibitor : influence of temperature on the inhibition mechanism" 207th meeting of electrochemical society, Quebec City (Canada), 15-20 mai (2005).
- [2] S. Muralidharan, K.L.N. Phani, S. Pitchumani, S. Ravichandran, S. Iyer Venkatakrishna, *J. Electrochem. Soc.*, 142, 1478 (1995).
- [3] R. S. Chaudhary, S. Sharma, *Indian J. Chem. Technol.* 6, 202 (1999).
- [4] M. Abdallah, *Corros. Sci.* 44, 717 (2002).
- [5] P. Bommersbach, C. Dumont-Alemanly, J. P. Millet, B. Normand, *Electrochim. Acta*, 51, 1076 (2005).
- [6] W.F.WAYNE, G.H.SONALD, "Green inhibitors – development and applications for aqueous systems", *Corrosion*, Paper n° 04407, Schlumberger, Nace International, Houston, TX (2004).
- [7] G.K. Gomma, *Mat. Chem. Phys.*, 52, 200 (1998).
- [8] G.K. Gomma, *Mat. Chem. Phys.*, 55, 131 (1998).
- [9] A. Chetouani, B. Hamouti, T. Benhadda, M. Daoudi, *Appi. Surf. Sci.*, 249, 375 (2005).
- [10] A. Chetouani, B. Hamouti, A. Aouniti, T. Benhadda, *Prog. Org. Coat.*, 45, 373 (2002).
- [11] O. Radovico, *Proc. 7th th European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Ann. Univ. Ferrara, Italy, p.330 (1990).
- [12] L.N. Putilova, S.A. Balezin, V.P. Barranik, *Metallic Corrosion Inhibitors*, Pergamon Press, New-York, p. 196 (1960).
- [13] I. A. Ammar, F.M. El Khorafi, *Werkst. Korros.*, 24, 702 (1973).
- [14] D.D.N. Singh, R. S. chadhary, B. Prakash, C.V. Agrawal, *Br. Corros. J.*, 14, 235 (1979).
- [15] E. S. Ivanov, *Inhibitors for Metal Corrosion in Acid Media*, Metallurgy, Moscow (1986).
- [16] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, M. Christov, *Corros. Sci.*, 45, 33 (2003).
- [17] L.O. Riggs Jr., T.J. Hurd, *Corrosion*, 23, 252 (1967).
- [18] G.M. Schmid, H.J. Huang, *Corros. Sci.*, 20, 1041 (1980).

- [19] J.O'M. Bochriss, A.K.N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, Vol. 2, Plenum Press, New York, p. 1267 (1977).
- [20] F. Bentiss, M. Lebrini, M. Lagrenee, *Corros. Sci.*, 47, 2915 (2005).
- [21] J. Marsh, *Advanced Organic Chemistry*, 3rd Edition, Wiley Eastern, New Delhi, (1988).
- [22] S. Martinez, I. Stern, *Appl. Surf. Sci.*, 199, 83 (2002).
- [23] S. Bilgic, N. Cahskan, *Appl. Surf. Sci.*, 152, 107 (1999).
- [24] J. Flis, T. Zakroczymski, *J. Electrochem. Soc.*, 143, 2458 (1996).
- [25] F.M. Donahue, K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, 112, 886 (1965).
- [26] G. Banerjee, S.N. Malhotra, *Corrosion*, 48, 10 (1992).
- [27] W. Durnie, R.D. Marco, A. Jefferson, B. Kinsella, *J. Electrochem. Soc.*, 146, 1751 (1999).
- [28] G. Walpert, *Z. Phys. Chem.*, A151, 219 (1930).
- [29] Z.A. Iofa, V.V. Batrakov, Cho-Ngok-Ba, *Electrochim. Acta*, 9, 1645 (1964).
- [30] L.N. Putilova, S.A. Balezin et V.P. Barannick, *Metallic Corrosion Inhibitors*, Pergamon Press, New York, p196 (1960)
- [31] I.A. Ammar, S. Darwish, *Corros. Sci.*, 7, 579 (1967).
- [32] K. Shimura, Nishihara, K. Aramaki, *Boshoku Gijustu*, 35, 289 (1986).
- [33] N. Hackerman, R. M. Hurd, R. R. Annad, *Corrosion*, 18, 37 (1962).
- [34] N. Hackerman, R.M. Hurd, R.R. Annand, *J. Electrochem. Soc.*, 112, 138 (1965).
- [35] B. E. Conway, *Transaction of the symposium on electrode process*, John Wiley, New York (1961).
- [36] J. M. Kolotyrkin, *J. Electrochem. Soc.*, 108, 209 (1961).
- [37] G. M. Schmid, N. Hackerman, *J. Soc.*, 109, 243 (1962).
- [38] T. Murakawa, N. Hackerman, *Corros. Sci.*, 4, 387 (1964).
- [39] Y. Feng, K.S. Siow, W.K. Teo, A.K. Hsieh, *Corros. Sci.*, 41, 829 (1999).
- [40] A. Maitra, G. Singh, B.B. Chakraborty, *Trans. SAEST* 18, 335–337 (1983).
- [41] E.E. Ebenso, *Mater. Chem. Phys.* 9672, 1–8 (2002).
- [42] G.K. Gomma, *Mater. Chem. Phys.* 55, 241–246 (1998).
- [43] B.N. Oza, R.S. Sinha, *Trans. SAEST* 17, 282–285 (1982).
- [44] F. Bentiss, M. Lagrenee, B. Mernari, M. Bouanis, M. Traisnel, *J. Appl. Electrochem.*, 32, 671 (2002).

[45]N. Hackerman, E.S. Snavely, J.S. Payen, J. Electrochem. Soc., 113, 677 (1966).

[46] W.J. Lorenz, Z. Phys. Chim., 65, 244 (1970).

Résumé

Certains composés organiques sont considérés comme des inhibiteurs efficaces pour lutter contre la corrosion des aciers dans le milieu acide, lorsqu'ils sont ajoutés en faibles concentrations ; ils peuvent réduire ou stopper la corrosion du métal exposé. Leur principe de fonctionnement se base sur la protection du métal de son environnement. Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'effet des dérivés de la quinoléine sur l'inhibition de la corrosion de l'acier dans H_2SO_4 0.5M. Ce travail a été consacré à l'étude de l'efficacité inhibitrice par les deux méthodes gravimétrique et électrochimique. Les paramètres thermodynamiques et l'isotherme d'adsorption ont été évalués pour expliquer le mécanisme d'inhibition et les interactions métal-inhibiteur.

Mots clés : Acide, Acier, Inhibiteur, Corrosion, Quinoléine.

المخلص

تعتبر بعض المركبات العضوية كمتبطات فعالة ضد تآكل الفولاذ في الوسط الحمضي، عند إضافتها بتركيز ضعيفة يمكن لهذه الأخيرة أن تنقّص أو توقف تآكل المعادن المعرضة. مبدأ عملها يعتمد على عزل المعدن عن الوسط الأكل. في هذا العمل قمنا بدراسة اثر مشتقات الكينوليين في وقف عملية تآكل الفولاذ في وسط حمض الكبريت 0.5مول /لتر. هذا الدراسة تحتوي على دراسة فعالية هذه المثبطات بواسطة طريقة فقد الوزن ودراسة نوع هذه المثبطات بواسطة الطريقة الكهروكيميائية. العوامل الترموديناميكية وطريقة الإدمصااص تم تحديدها لشرح آلية عملها.

الكلمات المفتاحية : حمض، الفولاذ، المثبطات، التآكل، الكينوليين.

Abstract

Some organic compounds are regarded as effective inhibitors to fight against the corrosion of steels in the acid medium, when they are added in weak concentrations; they can reduce or stop the corrosion of exposed metal. Their principle of operation is based on the protection of the metal of its environment. In this work, we were interested in the study of the effect of derived from quinoline on inhibition from corrosion from steel in H₂ SO₄ 0.5M. This work was devoted to the study of the inhibiting effectiveness by the two methods gravimetric and electrochemical. The thermodynamic parameters and the isotherm of adsorption were evaluated to explain the mechanism of inhibition and the interactions metal-inhibitor.

Keywords : Acid, Steel, Inhibitor, Corrosion, Quinoline