

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET
POPULAIRE**

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE
LARECHERCHE SCIENTIFIQUE**

UNIVERSITE MOHAMMED SEDDIKBENYAHIA– JIJEL



Faculté des Sciences Exactes et Informatique
Département de Chimie

Mémoire en vue de l'obtention du diplôme de master en
Chimie

Option : Chimie des Matériaux

Thème :

**Etude théorique et expérimentale de l'effet d'inhibition de
la corrosion d'un acier par des composés hétérocycliques
en milieu acide sulfurique**

Présentée par :
HANK Moufida & BEDJAOUI Khadidja

Devant le jury :

SAHRA Khalil	M.C.B. Université de Jijel	Président
ACILA Meriem	M.C.B. Université de Jijel	Examinatrice
MEZHOUD Bilel	M.C.B. Université de Jijel	Encadreur

Année Universitaire : 2021/2022



Remerciements



Nous remercions, tout d'abord, ALLAH tout puissant, qui nous a donné la force et la volonté pour terminer ce travail.

Premièrement, nous remercions notre encadreur,

MEZHOUD BILEL pour avoir accepté de nous encadrer et de nous diriger,

pour sa compréhension, ses encouragements ainsi que pour la confiance qu'il

nous a accordé en réalisant ce travail, avec tout notre sincères gratitude et

respect.

Nous adressons nos sincères remerciements à SAHRA .K. d'avoir

accepté de présider le jury.

Bien entendue, nous remercions chaleureusement à ACILA. M.

pour l'honneur qu'elle nous a fait en acceptant d'examiner ce mémoire.

A la fin, un grand merci à tous ceux qui ont contribué d'une façon ou d'autres,

de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire de fin d'étude,

Sans oublier nos collègues d'études et particulièrement notre promotion (La promo de 2022).

Dédicaces

Tout d'abord louange à ALLAH qui m'a guidé sur le droit chemin tout au long de mes études et m'a inspiré les bons pas.

A l'homme de ma vie, mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir, à mon père.

A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur, ma vie et mon bonheur ; maman que j'adore.

Mes chers frères : Nassim et Mouloud.

Ma binôme Khadidja avec laquelle j'ai pris beaucoup de plaisir à travailler nous avons formé une belle équipe

A tous mes amies et particulièrement ; Abla ,Imane, Fatima.

A tout la promotion de chimie des matériaux

A tous ceux que j'aime et je respecte.

MOUFIDA

Dédicaces

Tout d'abord louange à ALLAH qui m'a guidé sur le droit chemin tout au long de mes études et m'a inspiré les bons pas.

A l'homme de ma vie, mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir, à mon père.

A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur, ma vie et mon bonheur ; maman que j'adore.

Mes chères sœurs ; Salima, Lamia, Amina et Aicha

Mon cher frère ; Abd Elhadi

Mes petits neveux et nièces ; Moataz, Chaima, Rassim et Serine

Ma binôme Moufida avec laquelle j'ai pris beaucoup de plaisir à travailler, nous avons formé une belle équipe

A tous mes amis et particulièrement ; Samira, Inas, Imane, Manel, Zina et Selma

A tout la promotion de chimie des matériaux

A tous ceux que j'aime et je respecte.

KHADIDJA

Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Synthèse bibliographique sur la corrosion et inhibiteur de corrosion	
I. Généralité sur la corrosion	3
I.1. Définition	3
I.2. Facteurs de la corrosion	3
I.3. Différentes formes de la corrosion	3
I.4. Protection des matériaux contre la corrosion.....	5
I.5. Généralité sur les inhibiteurs de corrosion	5
I.5.1. Définition	5
I.5.2. Condition d'utilisation et propriétés	5
I.6. Les classes d'inhibiteurs de corrosion	6
I.6.1. Classement selon la nature de l'inhibiteur	6
I.6.1.1. Les inhibiteurs organiques	6
I.6.1.2. Les inhibiteurs inorganiques	7
I.6.2. Selon leur mécanisme d'action électrochimique	7
I.6.2.1. Les inhibiteurs anodiques	7
I.6.2.2. Les inhibiteurs cathodiques.....	7
I.6.2.3. Les inhibiteurs mixtes	8
I.6.3. Mécanismes d'action interfaciale	8
I.6.4. Classement selon le domaine d'application	9
I.7. Comportement des inhibiteurs dans le milieu acide	9
I.7.1. Phénomène d'adsorption	9
I.7.2. Facteurs affectant le phénomène d'adsorption des inhibiteurs organiques.....	10
I.7.2.1. Type d'adsorption	10
I.7.2.1.1. Adsorption chimique	10
I.7.2.1.2. Adsorption physique	10
I.7.2.2. Structure moléculaire des inhibiteurs	10
I.7.2.3. La densité électronique.....	11
I.7.2.4. La concentration de l'inhibiteur	11
I.8. Des sels quaternaires utilisé comme l'inhibiteur de corrosion en milieu acide	12
I.9. Méthodes d'évaluation de la corrosion utilisée dans cette étude	16

I.9.1. La gravimétrie	17
I.9.2. Méthodes électrochimiques	17
I.9.2.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert (OCP : Open Circuit Potentiel)	17
I.9.2.2. Courbes de polarisation.....	17

Chapitre II : Méthodes d'étude et conditions expérimentales

II.1. Matériel et milieu d'étude.....	19
II.1.1. Matériau.....	19
II.2.2. Milieu d'étude.....	19
II.2.3. Les inhibiteurs	19
II.2.4. Dispositifs et protocoles expérimentaux.....	20
II.2.4.1. Mesures gravimétriques.....	21
II.2.4.2. Mesures électrochimiques	21

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1. Effet de la concentration des inhibiteurs	24
III.1.1. Etude gravimétrique	24
III.1.2. Etude électrochimique.....	26
III.1.2.1. Suivi du potentiel libre au cours du temps	26
III.1.3. Courbes de polarisation	26
III.2 L'effet de la température	28
III.3. Paramètres thermodynamiques d'activation du processus de corrosion.....	29
III.4. L'isotherme d'adsorption	32
III.5. Les calculs de la chimie quantiques	35
Conclusion générale	38
Références bibliographiques	39

Liste des figures

Figure I.1: Représentation schématique d'une pile de corrosion.	4
Figure I.2: Amorçage (a) et propagation (b) d'une piqûre.	4
Figure I.3 : Représentation de processus anodique (a) : sans inhibiteur, (b) : en présence d'inhibiteur	7
Figure I.4 : Représentation de processus cathodique (a) : sans inhibiteur, (b) : en présence d'inhibiteur	8
Figure I.5 : Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules Organiques inhibitrices sur une surface métallique.	9
Figure I.6 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.	14
Figure II.1 : Structures moléculaires des deux inhibiteurs étudiés.	19
Figure II.2: Echantillon après la préparation.	20
Figure II.3 : Dispositif expérimental utilisé lors des mesures gravimétriques.	21
Figure II.4: Dispositif expérimental utilisé lors des mesures électrochimiques.	22
Figure II.5: Electrode de travail.	22
Figure III.1 : Courbes potentiostatiques $E=f(t)$ dans H_2SO_4 sans et avec addition de différentes concentrations des inhibiteurs I et II à $25^\circ C$.	26
Figure III.2: Courbes de polarisation de l'acier API 5L Gr.B dans H_2SO_4 0.5 M, en absence et en présence des différentes concentrations des inhibiteurs I et II à $25^\circ C$.	27
Figure III.3: Diagrammes d'Arrhenius pour l'acier API 5L Gr.B dans H_2SO_4 0.5 M, en absence et en présence des inhibiteurs I et II.	31
Figure III.4 : Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier API5LGr.B dans H_2SO_4 0,5M en présence des inhibiteurs I et II à $25^\circ C$.	33
Figure III.5 : Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier API5LGr.B dans H_2SO_4 0,5M en présence des inhibiteurs I et II à $25^\circ C$.	33
Figure III.6 : Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'acier API5LGr.B dans H_2SO_4 0,5M en présence des inhibiteurs I et II à $25^\circ C$.	33
Figure III.7 : HOMO, LUMO et $\Delta EL-H$ des inhibiteurs I et II.	36

Liste des tableaux

Tableau II.1 : La composition chimique de l'acier AP 5LGr.B.	19
Tableau III.1: Vitesses de corrosion, efficacités inhibitrices et taux de recouvrement de l'acier API 5L Gr.B dans H ₂ SO ₄ sans et avec addition des différentes concentrations des inhibiteurs I et II à 25°C.	25
Tableau III.2: Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier API 5L Gr.B à 25°C dans le milieu H ₂ SO ₄ 0.5M en absence et en présence de différentes concentrations des inhibiteurs I et II obtenus par le tracé des courbes de polarisation.	28
Tableau III.3: Vitesses de corrosion et efficacité inhibitrice de l'acier API 5L Gr.B dans le milieu H ₂ SO ₄ sans et avec addition de $7,5 \times 10^{-3}$ M des inhibiteurs I et II à différentes températures.	29
Tableau III.4 : Paramètres d'activation (E_a , ΔH_a° et ΔS_a°) du processus de corrosion de l'acier API 5L Gr.B dans H ₂ SO ₄ 0,5M en absence et en présence de $7,5.10^{-3}$ M des inhibiteurs I et II.	31
Tableau III.5: Les valeurs de k_{ads} , R^2 et ΔG_{ads}° pour les deux inhibiteurs sur l'acier API 5L Gr.B en milieu H ₂ SO ₄ 0.5M et à 25°C.	34
Tableau III.6 : Paramètres quantiques calculés.	36

Introduction

Générale

Introduction générale

Les métaux ferreux et leurs alliages sont largement utilisés dans le secteur industriel grâce à leurs propriétés mécaniques remarquables et leur coût relativement bas, ils sont présents dans l'aéronautique, l'industrie automobile, la défense ou encore dans l'industrie pétrolière. Les interactions entre les métaux et l'environnement peuvent entraîner l'endommagement de ces derniers ou la dégradation de leurs propriétés tel que la résistance à la corrosion [1-2].

La corrosion c'est un phénomène qui a lieu lorsqu'un électrolyte se trouve en contact d'un matériau métallique. Elle résulte d'une réaction chimique ou électrochimique entre un environnement et les métaux et les alliages [3].

Donc, la corrosion est l'un des problèmes les plus dangereux et les plus fréquents dans le domaine industriel et qui peut induire des conséquences très désastreuses : remplacement des pièces corrodées, arrêt de production, accidents et risques de pollutions sont des événements fréquents avec parfois de lourdes incidences économiques [4].

Parmi les moyens efficaces de protection contre la corrosion, on trouve les inhibiteurs de corrosion. Un inhibiteur est un composé chimique que l'on ajoute, en faible teneur au milieu pour diminuer la vitesse de corrosion des matériaux. Il peut être consacré soit à une protection permanente de la pièce (l'installation requiert alors une attention scrupuleuse), soit à une protection temporaire (notamment lorsque la pièce est particulièrement sensible à la corrosion ou lorsqu'elle est exposée à un milieu très agressif) [5].

Les solutions acides ont beaucoup été employées dans l'industrie, les principaux domaines d'applications sont le nettoyage, le décapage et l'élimination de dépôts localisés. Afin de limiter et diminuer l'agressivité de ces solutions acides sur les matériaux métalliques, l'emploi des inhibiteurs de corrosion est indispensable [6].

Une des méthodes de protection est l'utilisation des inhibiteurs organiques. Les composés contenant des liaisons insaturées et /ou des atomes polaires comme l'azote (N), l'oxygène (O) et le soufre (S), sont souvent de bons inhibiteurs de la corrosion des métaux, en particulier, l'acier en milieu acide, leur mode d'action a fait l'objet de plusieurs travaux [7-8].

Les études effectuées dans ce domaine montrent que la plupart de ces composés agissent par adsorption à la surface du métal et que ce mode d'action dépend entre autres de la

nature et de la charge superficielle du métal, du type agressif de l'électrolyte et de la structure chimique des inhibiteurs [9-10].

Ce travail porte sur l'étude des propriétés inhibitrices de deux sels quaternaires ainsi que l'évaluation de son pouvoir protecteur contre la corrosion de l'acier API GB 5L en milieu acide (H_2SO_4 0.5M) en utilisant la méthode gravimétrique (perte de masse), les méthodes électrochimiques (l'évolution du potentiel libre et les courbes de polarisation) et des calculs de chimie quantique.

En plus d'une introduction générale et une conclusion, ce mémoire se compose de trois chapitres :

- Le premier chapitre présente une étude bibliographique des phénomènes de la corrosion, de la protection et la lutte contre la corrosion en utilisant les inhibiteurs.
- Le deuxième chapitre sera accordé à la description des techniques utilisées ainsi que les conditions expérimentales adoptées.
- Le troisième chapitre montrera les résultats de l'étude de l'inhibition de deux composés vis-à-vis de la corrosion de l'acier dans la solution acide H_2SO_4 0.5M.

Chapitre I :

*Synthèse bibliographique sur la
corrosion et inhibiteur de la corrosion*

Chapitre I : Synthèse bibliographique sur la corrosion et inhibiteur de la corrosion

I. Généralité sur la corrosion

I.1. Définition

La corrosion est une réaction chimique ou électrochimique entre un matériau, généralement un métal, et son environnement qui entraîne une dégradation du matériau et de ses propriétés. Il existe trois types de corrosion : la corrosion chimique, la corrosion électrochimique et la corrosion bactérienne [11].

I.2. Facteurs de la corrosion

Les phénomènes de la corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs dont les principaux sont les suivants :

-Facteurs du milieu corrosif : concentration des réactifs ; teneur en oxygène et le PH du milieu.

-Facteurs métallurgiques : composition de l'alliage, traitement thermique et mécanique.

-Facteurs définissant les conditions d'emploi : l'état de surface, forme de pièces, type d'inhibiteur et procédés d'assemblage.

-Facteurs dépendant du temps : vieillissement, tensions mécaniques et modification des revêtements protecteurs [12-13].

I.3. Différentes formes de la corrosion

La caractérisation des matériaux suivant leurs aspects détermine les formes de corrosion. Les formes les plus courantes de la corrosion sont indiquées ci-après :

a. Corrosion généralisée

Elle se produit uniformément sur toute la surface considérée et se traduit par diminution d'épaisseurs par unité de temps ou par une perte de poids par unité de surface et par unité de temps [14].

b. Corrosion localisée

Les différentes formes de corrosion localisée sont habituellement dues à la détérioration locale d'une très fine couche de protection appelée « couche passive » formée à la surface d'un métal par sa réaction avec le milieu environnant.

Il existe de nombreuses formes de corrosion localisée parmi lesquelles on cite les cas les plus souvent rencontrés.

Chapitre I : Synthèse bibliographique sur la corrosion et inhibiteur de la corrosion

b.1. Corrosion galvanique

Elle est due, à un contact entre deux métaux de nature différente, exposé au même milieu [15].

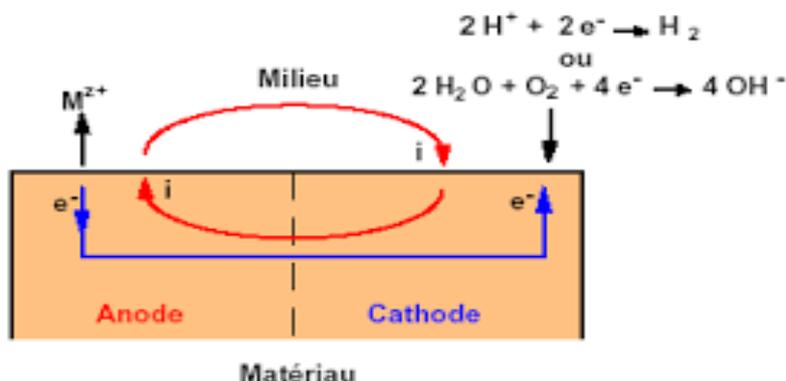


Figure I.1: Représentation schématique d'une pile de corrosion [15].

b.2. Corrosion par piqure

C'est une dissolution localisée qui s'est produit par certains anions agressifs notamment le chlore, sur les surfaces protégées [16].

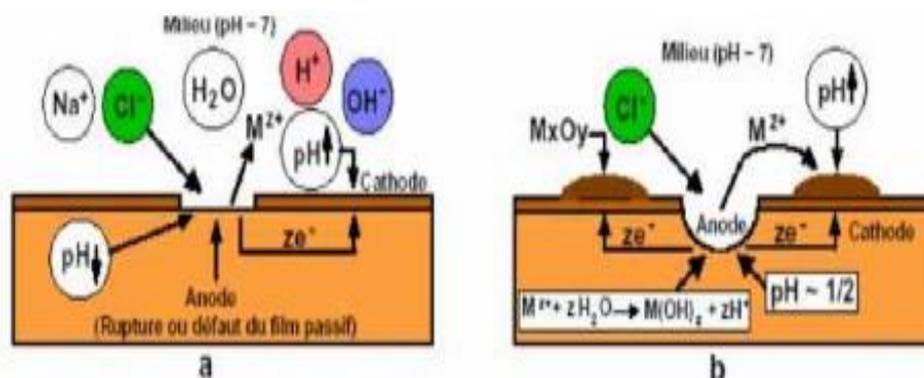


Figure I.2: Amorçage (a) et propagation (b) d'une piqûre [16].

b.3. Corrosion inter granulaire

Il s'agit d'une dissolution préférentielle aux environs des joints de grains et qui peut entraîner une décohésion totale des grains, et une perte complète des propriétés mécaniques du métal [17].

b.4. L'érosion

Elle est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de la matière, elle a souvent lieu sur les métaux exposés à l'écoulement [17].

Chapitre I : Synthèse bibliographique sur la corrosion et inhibiteur de la corrosion

b.5. Corrosion sous contrainte

Est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique [18].

b.6. Corrosion caverneuse

Cette forme de corrosion est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure créant ainsi une pile [18].

I.4. Protection des matériaux contre la corrosion

La lutte contre la corrosion représente toutes les mesures qu'on peut utiliser pour protéger les matériaux métalliques contre l'action destructive du milieu.

Plusieurs techniques de protection existent que l'on peut classer comme ci-après [19].

- Prévention par une forme adaptée des pièces.
- Prévention par un choix judicieux des matériaux.
- Protection par revêtements.
- Protection par inhibiteurs.
- Protection électrochimique.

I.5. Généralité sur les inhibiteurs de corrosion

I.5.1. Définition

Un inhibiteur c'est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration [20].

I.5.2. Condition d'utilisation et propriétés

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

- Soit comme protection permanente [21].
- Soit comme protection temporaire pendant la période de stockage, de décapage ou de nettoyage. Un inhibiteur peut être combiné à un autre moyen de protection : protection supplémentaire d'un alliage à haute résistance à la corrosion, addition à un revêtement de surface tel que peinture, graisse, huile etc.

D'une manière générale les inhibiteurs de corrosion doivent présenter un certain nombre de propriétés fondamentales :

- Etre stable en présence des autres constituants du milieu
- Etre efficace à faible teneur
- Diminuer la vitesse de corrosion d'un métal

Chapitre I : Synthèse bibliographique sur la corrosion et inhibiteur de la corrosion

- Etre peu onéreux
- Etre stable aux températures d'utilisation
- Etre compatible avec les normes de non –toxicité [21].

Les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application :

- L'industrie du pétrole : l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est importante pour la protection des installations pétrolière.
- Le traitement des eaux.
- L'industrie des peintures sur métaux.
- La protection temporaire des métaux, notamment pendant le décapage acide, le nettoyage des installations ou le stockage à l'atmosphère.

I.6. Les classes d'inhibiteurs de corrosion

D'une façon générale les inhibiteurs sont classés [22].

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

I. 6.1. Classement selon la nature de l'inhibiteur

I.6.1.1. 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) [23-24-25].

Chapitre I : Synthèse bibliographique sur la corrosion et inhibiteur de la corrosion

I.6.1.2. Les inhibiteurs inorganiques

Sont largement utilisés dans les milieux neutres ou alcalins et rarement dans les milieux acides, leur utilisation est souvent limitée à cause de leur toxicité. Ils se divisent en deux types :

- Anioniques : les oxo-anions de type (MO_4X^-) tels les chromates, molybdates, tungstates, vanadates [26].
- Cationiques : les cations sont essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH^- .

I.6.2. Selon leur mécanisme d'action électrochimique

Selon leur réaction, les inhibiteurs peuvent être classés en trois catégories :

I.6.2.1. Les inhibiteurs anodiques

Ces types d'inhibiteurs réagissent avec la surface métallique et bloquent les sites actifs anodiques de la surface de métal, ce qui déplace le potentiel de corrosion vers les valeurs positives et ralentit l'oxydation du métal (**figure I.3**).

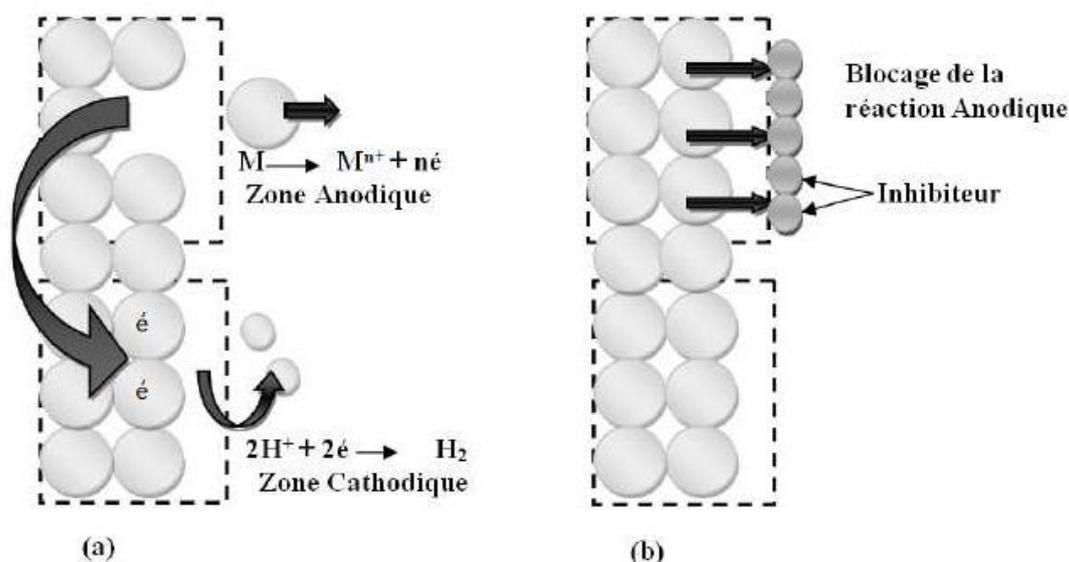


Figure I.3 : Représentation de processus anodique (a) : sans inhibiteur, (b) : en présence d'inhibiteur [26].

I.6.2.2. Les inhibiteurs cathodiques

Ce sont des inhibiteurs qui sont adsorbés sur la surface cathodique afin de bloquer la réaction de réduction de proton H^+ et déplace le potentiel vers les valeurs négative (**figure I.4**).

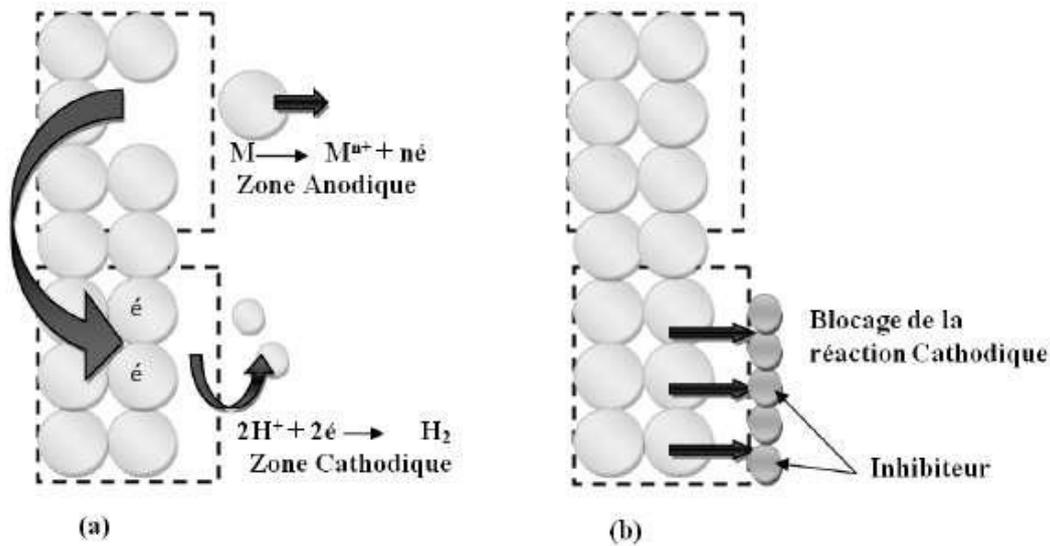


Figure I.4 : Représentation de processus cathodique (a) : sans inhibiteur, (b) : en présence d'inhibiteur [27].

I.6.2.3. Les inhibiteurs mixtes

Ce sont des inhibiteurs qui influencent à la fois les deux vitesses de réaction anodique et cathodique, avec une légère variation de potentiel [27].

I.6.3. Mécanismes d'action interfaciale

Mode de classement des inhibiteurs, est classe en tenant compte de leur mode de fixation sur le substrat métallique. Ainsi on distingue :

- Les inhibiteurs d'adsorption ou "d'interface" qui apparaissent en milieu acide (film mono ou bidimensionnel).
- Les inhibiteurs dits "d'interphase" qui apparaissent en milieu alcalin (film tridimensionnel [28]).

Chapitre I : Synthèse bibliographique sur la corrosion et inhibiteur de la corrosion

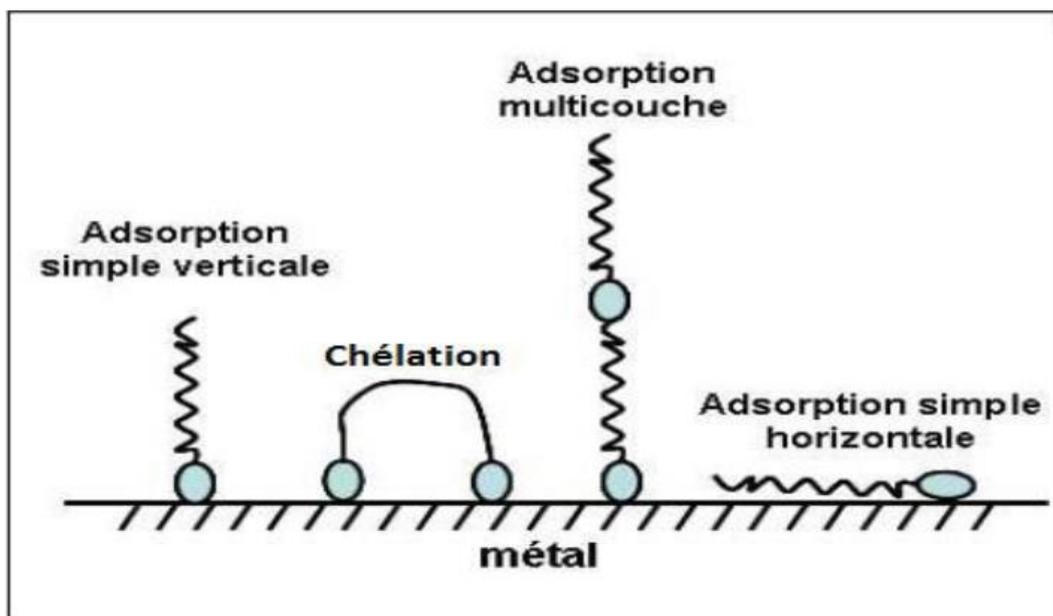


Figure I.5 : Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules Organiques inhibitrices sur une surface métallique [28].

I.6.4. Classement selon le domaine d'application

On distingue :

- Les inhibiteurs en milieu acide. Ils sont utilisés pour éviter une attaque électrochimique de l'acier lors du décapage.
- Les inhibiteurs en milieux neutres qui servent surtout à protéger les circuits de refroidissement.
- Les inhibiteurs en milieu organique (dans les lubrifiants pour moteurs et dans l'essence).
- Les inhibiteurs en phases gazeuses qui sont généralement utilisés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport (Exemple : amines) [28].

I.7. Comportement des inhibiteurs dans le milieu acide

Les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés en milieu acide sont de type organique, le mode d'action de celles-ci résulte généralement de leur adsorption sur la surface du métal [29-30].

I.7.1. Phénomène d'adsorption

En général, le phénomène l'adsorption des inhibiteurs organiques sur la surface métallique est décrit par deux principaux types d'interaction à savoir l'adsorption physique et la chimisorption. Elle dépend de la charge du métal et de sa nature, de la structure chimique du produit organique et du type d'électrolyte [31-32].

Chapitre I : Synthèse bibliographique sur la corrosion et inhibiteur de la corrosion

I.7.2. Facteurs affectant le phénomène d'adsorption des inhibiteurs organiques

I. 7.2.1. Type d'adsorption

I.7.2.1.1. Adsorption chimique

Le processus d'adsorption chimique met en jeu ou un partage d'électrons entre les molécules de l'inhibiteur et les orbitales "d" insaturées de la surface du métal permettant de former, respectivement, des liaisons de coordination ou des liaisons covalentes. Le transfert d'électrons se fait avec les orbitales des molécules organiques ayant des électrons faiblement liés. Comme il peut aussi se produire avec des molécules ayant des liaisons multiples ou des noyaux aromatiques possédant des électrons π . Le transfert est renforcé par la présence d'hétéroatomes avec des paires d'électrons libres [33-34].

I.7.2.1.2. Adsorption physique

L'adsorption physique est due aux forces de Van Der Waals ou aux forces électrostatiques existant entre la charge ionique ou les dipôles de l'espèce inhibitrice et la surface du métal électriquement chargée.

La force électrostatique se produit entre le métal chargé positivement ou négativement et des ions présents en solution qui proviennent de la dissociation des inhibiteurs organiques ou de leur protonation. La charge de surface du métal ϕ est due au champ électrique qui existe l'interface métal/solution. Elle est définie par la position du potentiel de corrosion (E_{corr}) par rapport au potentiel de charge nulle du métal (EPCN). Si ϕ ($\phi = E_{\text{corr}} - E_{\text{PCN}}$) est positif, le métal est chargé positivement et les anions s'adsorbent et si ϕ est négatif le métal est chargé négativement et ce sont les cations qui s'adsorbent.

1.7.2.2. Structure moléculaire des inhibiteurs

Les résultats des recherches effectuées auparavant ne trouvent pas toujours un accord entre la nature des substituant sur un composé organique et l'efficacité inhibitrice des molécules obtenues.

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 [35-36].
- Un facteur d'hydrophobicité peut être attribué à une molécule organique et contribuer à l'effet d'inhibition ;

Chapitre I : Synthèse bibliographique sur la corrosion et inhibiteur de la corrosion

1.7.2.3. La densité électronique

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.

1.7.2.4. La concentration de l'inhibiteur

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

a) Isotherme de Langmuir :

Le modèle de Langmuir suppose qu'il existe à la surface un nombre fixe de sites. Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, comme on néglige les interactions entre particules adsorbées, l'énergie d'adsorption est constante. La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration en inhibiteur C_{inh} et à la fraction de sites d'adsorption non occupée $(1 - \theta)$, [37]

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

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

$$V_{des} = k_{des} \theta \quad (2)$$

b) Isotherme de Temkin

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

$$bC_{inh} = \frac{\exp(a\theta) - 1}{1 - \exp[-a(1 - \theta)]} \quad (3)$$

Où a est une constante d'interaction entre particules adsorbées, b désigne le coefficient d'adsorption et C_{inh} la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte [38].

c) Isotherme de Frumkin

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

$$\ln [\theta / C (\theta - 1)] = \ln K + 2a \theta \quad (4)$$

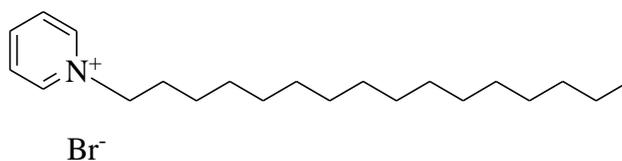
Chapitre I : Synthèse bibliographique sur la corrosion et inhibiteur de la corrosion

Le paramètre « a » possède les dimensions suivantes : $J/mol.cm^2$, il exprime la manière dont un recouvrement accru modifie l'énergie d'adsorption de l'espèce.

Si « a » est positif, les interactions entre deux espèces à la surface sont attractives, si a est négatif, les interactions sont répulsives, si $a \rightarrow 0$ l'isotherme de Frumkin se rapproche de l'isotherme de Langmuir [39].

I.8.Des sels quaternaires utilisé comme l'inhibiteur de corrosion en milieu acide

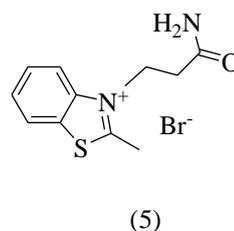
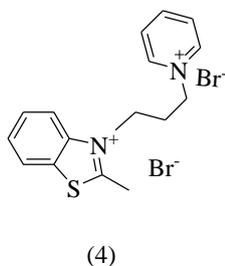
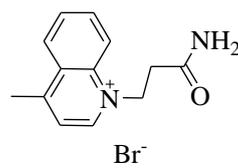
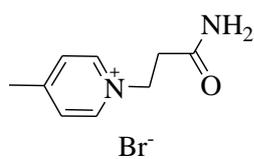
De nombreux articles, revues et autres travaux scientifiques ont examiné l'utilisation des sels organiques comme inhibiteurs de corrosion en milieu acide, parmi ces travaux, nous citons le travail publié par Mahmoud M. Saleh [40]. L'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier par l'hexadecylpyridinium bromide (1) sur la corrosion de l'acier en milieu H_2SO_4 0,5M en utilisant les techniques de mesure gravimétriques et de polarisation. Il a été montré que ce composé est efficace contre la corrosion de l'acier. Il a été également montré que l'hexadecylpyridinium bromide est un inhibiteur de corrosion mixte avec une efficacité d'inhibition qui croît avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur et de la température.



(1)

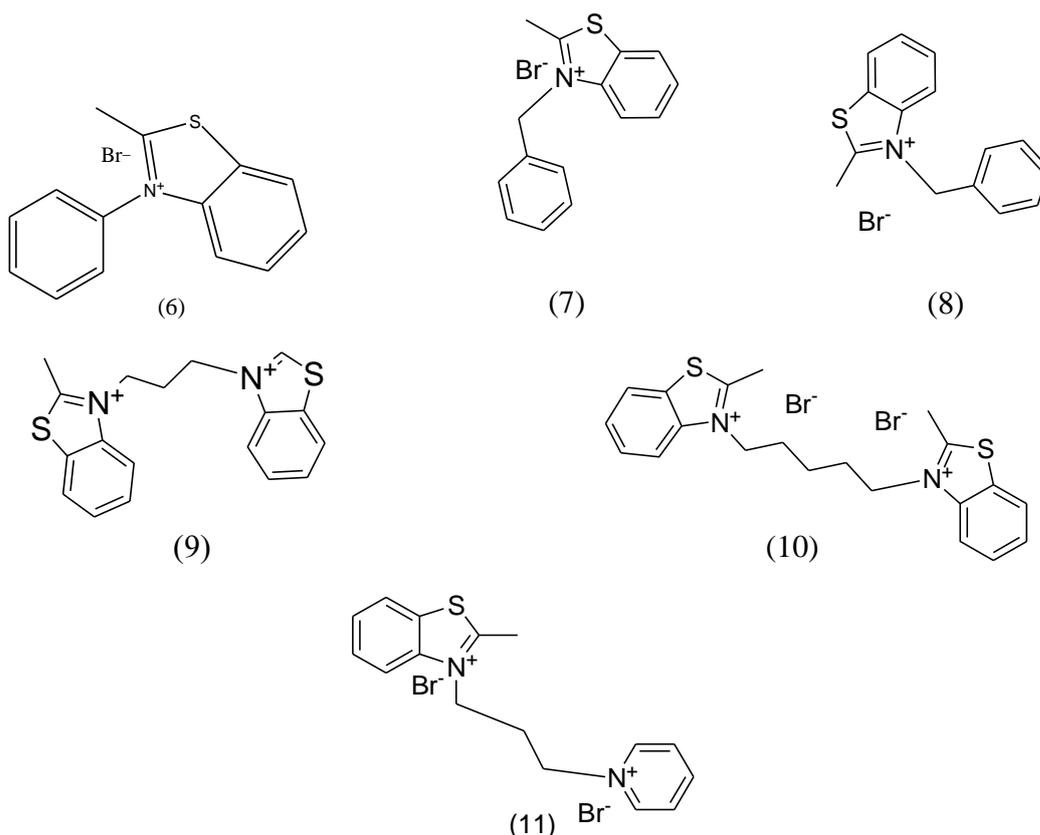
A. Popova. (2007) [41] a étudié l'effet de quatre bromures d'ammonium quaternaire de différents composés hétérocycliques (2, 3, 4, 5) sur l'inhibition de la corrosion de l'acier doux dans HCl 1M et H_2SO_4 1M par les courbes de polarisation, la spectroscopie d'impédance électrochimique, la résistance de polarisation et la perte de masse. Il a été observé que ces composés réduisent de manière significative le taux de corrosion de l'acier en milieu HCl et H_2SO_4 , le meilleur inhibiteur étant 3-(3-Propylpyridinio) -2- methylbenzothiazolium bromide (5). Les résultats ont montré que l'augmentation de la température augmente l'efficacité inhibitrice, De très bonnes propriétés inhibitrices ont également été trouvées dans la solution de H_2SO_4 à 60 °C. Il a été constaté que l'adsorption de tous les composés à la surface de l'acier suit également l'adsorption de l'isotherme de Frumkin.

Chapitre I : Synthèse bibliographique sur la corrosion et inhibiteur de la corrosion

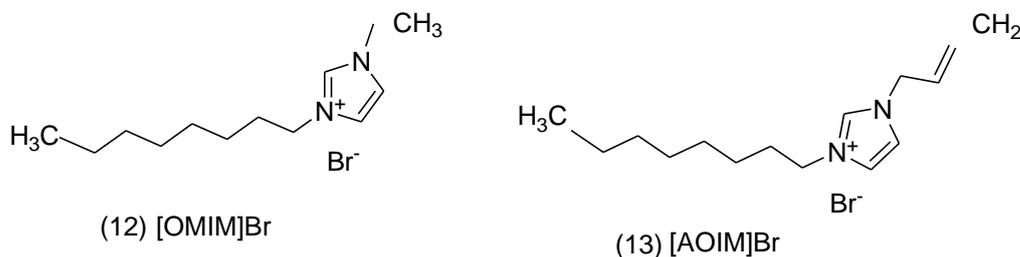


L'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu sulfurique 1M et chlorhydrique 1M par sept bromures d'ammonium quaternaires mono- et dicationiques (4-10) a été réalisée par A. Popova, [42]. Il a évalué le pouvoir inhibiteur des bromures d'ammonium quaternaires par la perte de poids et les courbes de polarisation. Il a été montré que l'adsorption de ces composés sur la surface métallique se fait selon l'isotherme de Frumkin. Il a été démontré que la nature du substituant et la surface spécifique jouent un rôle déterminant dans l'inhibition de la corrosion de l'acier par les composés étudiés. Il a été trouvé que, le composé avec la plus grande surface (composé 5) est le meilleur inhibiteur. L'influence de la température sur les propriétés inhibitrices de ces composés a été étudiée également par A. Popova et al, [43] dans un domaine de température de 20 à 60°C. Ils ont constaté que pour la plupart des inhibiteurs, leur efficacité inhibitrice croît avec l'augmentation de la température dans HCl 1M et ils conservent également leur très bonne propriété d'inhibiteur dans 1M H₂SO₄ à 60 °C. A l'exception le 3-Methylbenzo[d]thiazol-3-ium bromide (11) et le 3-Methyl-2-phenylbenzo [d]thiazol-3-ium bromide (12) leur efficacité inhibitrice leurs propriétés inhibitrices restent inchangées ou s'aggravent légèrement dans HCl 1M à haute température et n'ont pas de propriétés inhibitrices dans H₂SO₄ 1M à 60 °C.

Chapitre I : Synthèse bibliographique sur la corrosion et inhibiteur de la corrosion



L'étude réalisée par Xingwen Zheng et al [44] qui porte sur l'effet du bromure de 1-octyl-3-méthylimidazolium ([OMIM]Br⁻) (12) et bromure de 1-allyl-3-octylimidazolium ([AOIM]Br⁻) (13) sur la corrosion de l'acier doux dans H₂SO₄ 0,5 M. Ils ont montré que ces inhibiteurs sont de type cathodique. L'adsorption physique sur la surface métallique se fait selon l'isotherme kinetic. [AOIM] Br⁻ est l'inhibiteur le plus efficace avec une valeur de 95,1% à la concentration 10⁻² M à 25°C.

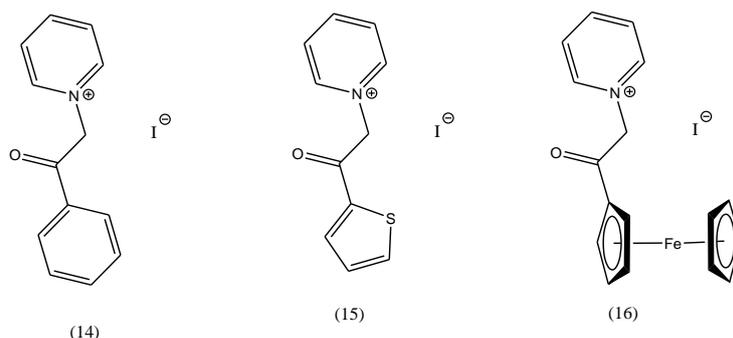


En 2016, l'effet d'iodure-2-méthylisoquinolinium (14) et iodure-2-méthylquinolinium (15) a été étudié par Mehdi et al en milieu H₂SO₄ 0,5 M. Les résultats obtenus montrent que ces deux sels réduisent considérablement la densité de corrosion de l'acier avec un pourcentage d'inhibition de 95% pour une concentration 5Mm. L'influence de la température a également

Chapitre I : Synthèse bibliographique sur la corrosion et inhibiteur de la corrosion

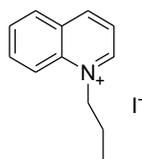
été étudiée dans la gamme de température de 25-55°C, les résultats obtenus ont révélé une augmentation de l'efficacité inhibitrice avec l'augmentation de la température [45].

L'étude de S.Billel et al, qui porte sur l'effet de l'inhibition de la corrosion des dérivés de pyridinium, à savoir l'iodure de 1-(2-oxo-2-phényléthyl) pyridin-1-ium (A)(19), l'iodure de 1-(2-oxo-2-(thiophen-2-yl)éthyl) pyridin-1-ium (B)(20) et l'iodure de 1-(2-oxo-2-(ferrocényl)éthyl) pyridin-1-ium (C)(21) sur la corrosion de l'acier API 5L Gr. B dans 0,5 M H₂SO₄ à différentes températures et concentrations. Les courbes de polarisations montrent que ces inhibiteurs sont de type mixte et Le composé C'est le meilleur inhibiteur avec une valeur de 100% avec une concentration de 5.10⁻³ à 25°C. L'adsorption des sels sur l'acier conduit à l'inhibition et se fait selon l'isotherme d'adsorption de Langmuir. L'ordre de l'efficacité de ces inhibiteurs de corrosion est comme suit : C > A > B > [46].

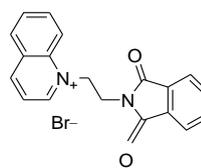


L'étude de Punita Mourya et al [47], qui porte sur l'effet de l'inhibition de la corrosion des sels de quinolinium sur la corrosion de l'acier doux dans 0,5 M H₂SO₄ à différentes températures et concentrations. Les courbes de polarisations montrent que ces inhibiteurs sont de type mixte et est le meilleur inhibiteur avec une valeur de 99,3 avec une concentration de 100 ppm à 25°C. L'adsorption des sels sur MS conduit à l'inhibition et se fait selon l'isotherme d'adsorption de Langmuir. L'ordre de l'efficacité de ces inhibiteurs de corrosion est comme suit : QUPRBR > QUETBR > QUPRI > QUMEI.

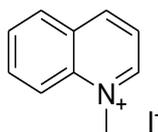
Chapitre I : Synthèse bibliographique sur la corrosion et inhibiteur de la corrosion



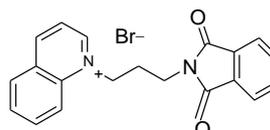
(17)QUPR



(18)QUPRBR



(19)QUMEI



(20) QUMEI

I.9. Méthodes d'évaluation de la corrosion utilisées dans cette étude

I.9.1. La gravimétrie

Cette méthode facile à mettre en œuvre, elle nécessite des moyens simples, elle permet de déterminer la vitesse de corrosion, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Son principe repose sur la mesure de la perte de poids Δm subie par un échantillon de surface S , pendant le temps t d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante. La vitesse de corrosion (W) est donnée par la relation suivante [48] :

$$w = \frac{\Delta m}{S.t} \quad (5)$$

Δm : la perte de masse en mg.

S : la surface exposée en m^2 .

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

L'efficacité inhibitrice

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

$$EI(\%) = \frac{W - W_{inh}}{W} \times 100 \quad (6)$$

W et W_{inh} représentent respectivement les valeurs de la vitesse de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur [49].

Chapitre I : Synthèse bibliographique sur la corrosion et inhibiteur de la corrosion

I.9.2. Méthodes électrochimique

I.9.2.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert (OCP : Open Circuit Potential)

C'est une méthode simple, est caractérisée par suivre le potentiel en fonction du temps d'immersion dans le milieu. Dans cette méthode, l'état du système étudié ne soumis aucune perturbation, Elle est mesurée par rapport à un potentiel de référence, dans ce cas celui de l'électrode au calomel saturée Hg/Hg₂Cl₂/K.

Cette mesure permet de connaître la durée d'immersion nécessaire à l'établissement d'un régime stationnaire nécessaire à l'utilisation des autres méthodes électrochimiques (polarisation linéaire et impédance électrochimique), le système électrochimique est équilibré lorsque le potentiel est constant en fonction du temps, La valeur du potentiel libre ne renseigne cependant pas sur les cinétiques électrochimiques et ne permet donc pas d'accéder à la vitesse de corrosion [50].

I.9.2.2. Courbes de polarisation

La courbe de polarisation de l'interface métal-solution est une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, mais ne rend compte que de l'étape la plus lente du processus global à l'interface électrochimique.

Pour déterminer une courbe de polarisation potentiostatique, on applique, à l'aide d'un potentiostat, différents potentiels entre l'électrode de travail et une électrode d'indicateur. On mesure le courant stationnaire qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique entre cette électrode de travail et une contre-électrode [51].

Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir : l'intensité de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel, la vitesse de corrosion.

Elle donne des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple.

La détermination de la vitesse de corrosion à partir des courbes de polarisation est étroitement liée à la cinétique régissant le processus électrochimique.

On distingue trois principaux types de cinétique :

- Cinétique de transfert de charge (activation).
- Cinétique mixte de transfert de charge – diffusion.
- Cinétique de diffusion.

Chapitre I : Synthèse bibliographique sur la corrosion et inhibiteur de la corrosion

Pour déterminer expérimentalement ces paramètres électrochimiques, une présentation logarithmique de la densité de courant est en général préférable, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de la densité de courant et le potentiel

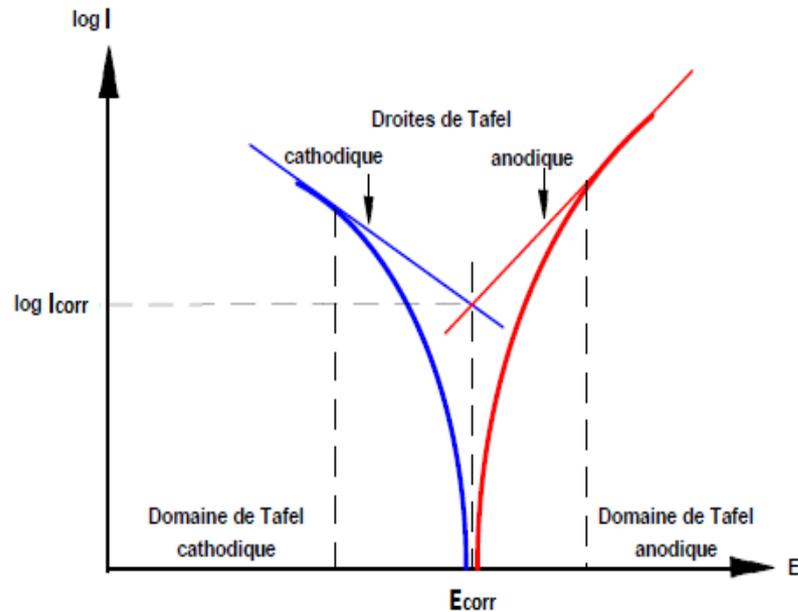


Figure I.6 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.

Le tracé permet de confirmer les indications données par l'évolution du potentiel de corrosion et de les préciser en distinguant l'influence de l'inhibiteur sur chacune des réactions élémentaires, anodique et cathodique, à l'électrode [52].

Chapitre II :

Méthodes d'étude et conditions

expérimentales

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

II.1. Matériel et milieu d'étude

II.1.1. Matériau

Le matériau étudié est un acier API5LGr.B apporté de la Société de Maintenance Industrielle de Skikda SOMIK dont la composition chimique est présentée dans le tableau II.1.

Tableau II.1: La composition chimique de l'acier AP 5LGr.B.

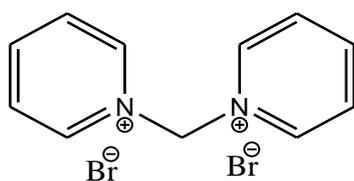
Elément	Fe	Mn	Cr	Cu	C	Si	S
Masse en %	97.49	1.20	0.50	0.50	0.28	0.10	0.03

II.1.2. Milieu d'étude

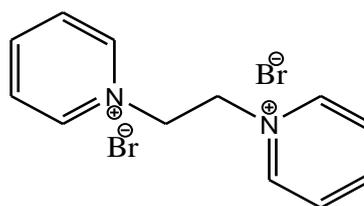
La solution agressive qui a été utilisée dans cette étude est l'acide sulfurique (0.5M), est qui a été préparée par dilution de la solution commerciale H₂SO₄ (96%).

II.1.3. Les inhibiteurs

Les sels organiques qui ont été utilisés comme inhibiteurs de corrosion sont (inhibiteur I), (inhibiteur II), ils ont été synthétisés à l'unité de recherche CHEMS de l'université de Constantine 1. Leurs structures moléculaires développées sont présentées dans la figure 1:



1,1'-methylenebis(pyridin-1-ium) bromide



1,1'-ethylenebis(pyridin-1-ium) bromide

Figure1 : Structures moléculaires des deux inhibiteurs étudiés.

Notre choix de ces deux molécules est justifié par certains points qui peuvent être résumés comme suit :

- La solubilité des composés dans le milieu corrosif.
- Ces sels organiques possèdent au moins un hétéroatome tel que l'azote, servant de centre actif pour les fixer sur la surface du métal.

L'intervalle des concentrations utilisées pour les deux inhibiteurs est de 5×10^{-4} - 7.5×10^{-3} M.

II.1.4. Dispositifs et protocoles expérimentaux

II.1.4.1. Mesures gravimétriques

Cette méthode consiste à exposer des échantillons à un milieu corrosif en l'absence et en présence de différentes concentrations des inhibiteurs étudiés pendant une durée de 4 heures à une température de 25°C et à mesurer la différence de masse des échantillons avant et après chaque essai.

Dispositif

- Un bain thermostaté (Precistern) a été utilisé pour le maintien l'électrolyte à la température désirée.
- Des béchers de 25 ml et des fioles de 25ml.
- Des fils isolés utilisés comme support des échantillons.
- Des papiers abrasifs (Lynx) de granulométrie (SiC#150, SiC#220, SiC#400, SiC#600, SiC#1200, SiC#2000) utilisés pour le polissage des échantillons.
- Une balance analytique.
- Un thermomètre.

Préparation de l'échantillon

Les étapes de préparations sont :

- Prélèvement d'échantillon à l'aide d'une tronçonneuse, dans ce cas les échantillons sous forme cubique de surface entre 5 et 7 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 le méthanol et séchés bien.



Figure II.2 : Échantillon après la préparation.

Protocole

Une fois la préparation de l'état de surface est achevée, l'échantillon est pesé, puis fixée sur un fil support inerte et introduit immédiatement dans l'électrolyte. La température de ce dernier a été maintenue constante à l'aide d'un bain thermostaté. Lorsque la durée d'exposition est achevée, l'échantillon est retiré de la solution, nettoyé avec méthanol et de l'eau distillée afin d'éliminer les produits de corrosion déposés à la surface. Après rinçage et séchage, l'échantillon est repesé et on note sa nouvelle masse.



Figure II.3 : Dispositif expérimental utilisé lors des mesures gravimétriques.

II.1.4.2. Mesures électrochimiques

Dispositif

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

- Un potentiostat/Solartron référence 1287.
- Une unité de traitement informatique comprenant un micro-ordinateur PC doté d'un logiciel permettant de calculer les paramètres électrochimiques.
- Une cellule électrochimique en verre pyrex à trois électrodes thermostatée et à double paroi (avant chaque expérience, la cellule a été nettoyée au méthanol et rincée à l'eau distillée).
- Une électrode de platine comme contre-électrode (électrode auxiliaire), son rôle est d'assurer le passage du courant électrique dans la cellule électrochimique.
- Une électrode au calomel saturée ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}_{(\text{sat})}/\text{ECS}$) comme électrode de référence. Celle-ci présente un potentiel de +0.241V par rapport à l'électrode standard d'hydrogène.
- L'acier API 5L Gr.B comme électrode de travail(WE). Cette dernière se présente sous la forme d'un cylindre où seule une partie active de surface $S= 0.265 \text{ cm}^2$ est exposée à la solution agressive qu'elle est restée précisément fixé, le reste étant recouvert par la résine.



Figure II.4: Dispositif expérimental utilisé lors des mesures électrochimiques.

Elaboration de l'électrode de travail

L'échantillon d'acier, coupé à l'aide d'une tronçonneuse sous une forme hexagonale de surface $0,265 \text{ cm}^2$ a été par la suite soudé à un fil conducteur puis enrobé dans une résine thermodurcissable (constitué d'un durcisseur et d'araldite) 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 au papiers abrasifs en carbure de silicium de finesse en grains décroissante (400, 600, 1200, et 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 II.5 : Electrode de travail.

Protocole

Avant chaque expérience électrochimique, le WE était préparé avec un polissage humide du papier abrasif de grade 400 jusqu'à 2000, après nettoyée au méthanol, rincé à l'eau distillée et séché bien, puis immédiatement inséré dans la cellule en verre qui contenait la solution d'électrolyte(agressive).

Les courbes intensité-potentiel ou courbe de polarisation de l'interface métal|solution sont obtenues en mode potentiodynamique ; le potentiel appliqué à l'échantillon varie de façon continue de - 800 à -200 mV vs ECS, avec une vitesse de balayage de 1 mV /s. L'intensité du courant est mesurée entre l'électrode de travail et la contre-électrode.

Avant de tracer ces courbes, l'électrode de travail est maintenue à son potentiel d'abandon pendant 30 minutes. Notons aussi qu'un bain thermostat a été utilisé pour maintenir la température de la solution à la valeur désirée 25°C.

Chapitre III :
Résultats et discussion

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'effet de deux sels quaternaires sur la corrosion de l'acier API 5L Gr.B en milieu H_2SO_4 (0,5M) par différentes méthodes à savoir la méthode de perte de masse et les méthodes électrochimiques (OCP et les courbes de polarisation). Deux paramètres qui peuvent influencer sur l'inhibition de la corrosion ont été étudiés: la concentration de l'inhibiteur et la température du milieu. Ensuite, des paramètres thermodynamiques ont été déterminés pour expliquer le mécanisme d'inhibition et les interactions métal-inhibiteur. Enfin, des paramètres de la chimie quantique ont été déterminés afin de trouver une corrélation entre l'efficacité inhibitrice et la structure moléculaire.

III.1. Effet de la concentration des inhibiteurs

III.1.1. Etude gravimétrique

Afin d'évaluer le pouvoir protecteur des deux sels quaternaires sur la tenue de la corrosion de l'acier API 5L grade B en milieu acide sulfurique 0,5M, nous avons effectué des mesures gravimétriques de l'acier API 5L grade B en absence et en présence de différentes concentrations des inhibiteurs. La vitesse de corrosion (W), le taux de recouvrement (θ) et l'efficacité inhibitrice (EI%) sont déterminés après 4h d'immersion à température de 25°C.

L'efficacité inhibitrice (EI%) est calculés par la relation suivante :

$$EI(\%) = \frac{W_0 - W_{inh}}{W_0} \times 100 \quad (7)$$

Où

W_0 : Vitesse de corrosion de l'acier dans H_2SO_4 seul.

W_{inh} : Vitesse de corrosion de l'acier après l'addition des différentes concentrations des inhibiteurs.

Le tableau III.1 regroupe les valeurs de la vitesse de corrosion (W), le taux de recouvrement(θ) et l'efficacité inhibitrice (EI%).

Tableau III.1: Vitesses de corrosion, efficacités inhibitrices et taux de recouvrement de l'acier API 5L Gr.B dans H_2SO_4 sans et avec addition des différentes concentrations des inhibiteurs I et II à 25°C.

Inhibiteur	Concentration (M)	Vitesse de corrosion (g.m ⁻² .h ⁻¹)	EI (%)	Θ
Blanc	-	9.77	-	-
	5×10^{-4}	3.10	68.27	0.68
	10^{-3}	1.85	81.06	0.81
Inhibiteur I	5×10^{-3}	0.88	90.94	0.90
	7.5×10^{-3}	0.87	91.10	0.91
	5×10^{-4}	3.01	69.19	0.69
Inhibiteur II	10^{-3}	2.02	79.32	0.79
	5×10^{-3}	1.19	87.81	0.87
	7.5×10^{-3}	0.92	90.57	0.90

Les résultats du tableau III.1 nous montrent clairement que les deux sels quaternaires possèdent de bonnes propriétés inhibitrices de la corrosion de l'acier API 5L Gr.B. en milieu H_2SO_4 0.5M. Nous remarquons que la vitesse de corrosion diminue tandis que l'efficacité de la protection croît avec la concentration des inhibiteurs, et atteint des valeurs maximales de 91.10% pour l'inhibiteur I et 90.57% pour l'inhibiteur II.

III.1.2. Etude électrochimique

III.1.2.1. Suivi du potentiel libre au cours du temps

La figure III.1 présente l'évolution des courbes de potentiel libre en fonction du temps.

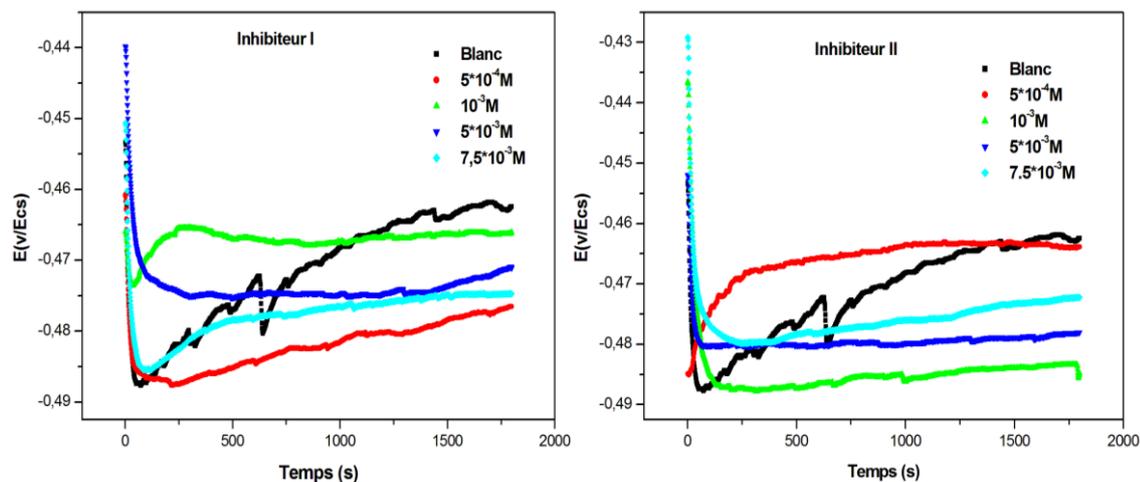


Figure III.1 : Courbes potentiostatiques $E=f(t)$ dans H_2SO_4 sans et avec addition des différentes concentrations des inhibiteurs I et II à $25^\circ C$.

A partir des courbes de la figure III.1, nous remarquons que durant les premiers stades de la réaction que le potentiel libre diminue puis il se stabilise après environ 30 minutes d'immersion, ce qui signifie que le système a atteint son équilibre. Dans d'autres mots, nous pouvons dire que la vitesse d'oxydation est devenue égale à la vitesse de réduction.

Les courbes obtenues ont été comparées à une courbe de référence obtenue sans inhibiteur (H_2SO_4). Avant l'addition des inhibiteurs avec différentes concentration (de 5×10^{-4} à 7.5×10^{-3} M), le potentiel (E) tend à se stabiliser à une valeur de - 0,441 V/ECS après $\frac{1}{2}$ h d'immersion. En présence de différentes concentrations des deux inhibiteurs, on observe un déplacement aléatoire de E vers des valeurs négatives. Ce déplacement pourrait être la conséquence du retardement de la réaction cathodique de réduction d'hydrogène due à l'adsorption des molécules de l'inhibiteur.

III.1.3. Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation cathodique et anodique de l'acier API 5L Gr.B en milieu H_2SO_4 0.5M en absence et en présence de différentes concentrations des inhibiteurs sont présentées dans la figure III.2. Celles-ci ont été obtenues après 30 minutes d'immersion et à une température de $25^\circ C$.

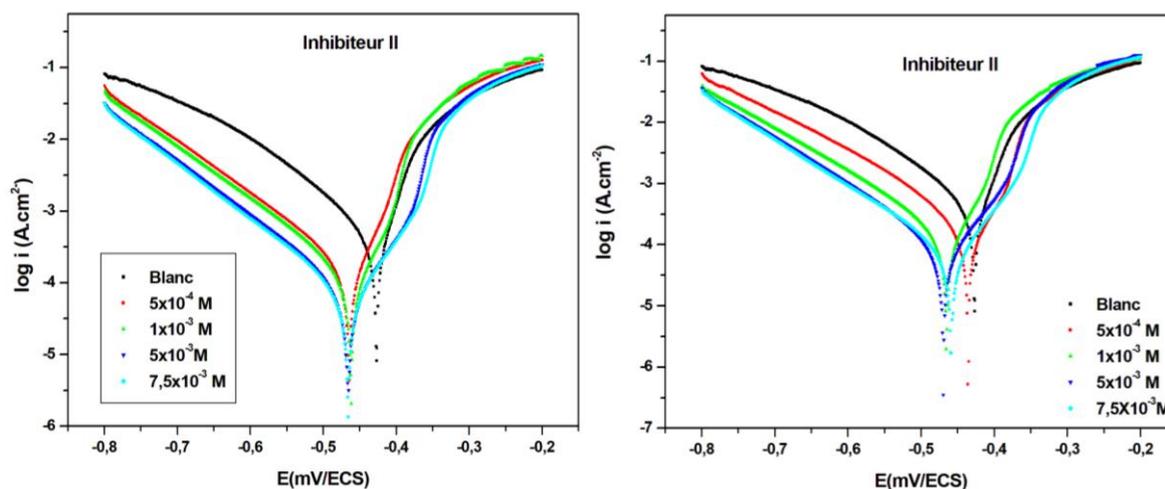


Figure III.2: Courbes de polarisation de l'acier API 5L Gr.B dans H_2SO_4 0.5 M, en absence et en présence des différentes concentrations des inhibiteurs I et II à 25°C.

Comme le montre la figure III.2, les courbes anodique et cathodique se déplacent vers les faibles valeurs des densités de courant, ce qui signifie que l'ajout des deux sels organiques réduit la dissolution anodique de l'acier et retarde également la réduction des ions d'hydrogène, et cette diminution augmente avec l'augmentation de la concentration des sels, qui peut être due à l'adsorption ces derniers sur la surface de l'acier [52-53].

Dans le domaine cathodique, les courbes sont parallèles et présentent une large partie linéaire indiquant que la loi de Tafel est vérifiée et que la réduction d'hydrogène est contrôlée par une cinétique d'activation pure.

A partir de la branche anodique, un effet inhibiteur pourrait être observé à des faibles surtensions anodiques, ce qui indique que l'inhibition des sels est liée à leurs adsorptions et à la formation d'une couche protectrice sur la surface de l'acier [54-55].

Cependant, lorsque le potentiel de polarisation se déplace vers des valeurs plus positives, la désorption des inhibiteurs est visible, la densité de courant de corrosion augmente fortement par rapport à celle de la phase initiale de balayage anodique. Ceci pourrait être le résultat d'une dissolution importante de l'acier, entraînant la désorption de l'inhibiteur de la surface de l'électrode. Le phénomène observé est généralement attribué à l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface corrodée [56-57].

L'efficacité inhibitrice (EI%) est calculés par la relation suivante :

$$EI(\%) = \frac{I_0 - I_{inh}}{I_0} \times 100 \quad (8)$$

Où

I_0 : La densité du courant de corrosion sans l'addition d'inhibiteur.

I_{inh} : La densité du courant de corrosion avec l'addition d'inhibiteur.

Tableau III.2: Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier API 5L Gr.B à 25°C dans le milieu H_2SO_4 0.5M en absence et en présence de différentes concentrations des inhibiteurs I et II obtenus par le tracé des courbes de polarisation.

T (25°)	C	-E	I	B_c	B_a	EI	θ
	(M)	(mV)	(μA)	(mv/dec)	(mv/dec)	(%)	
Blanc	-	427	871.69	178.1	100.1	-	-
Inhibiteur I	5×10^{-4}	463	229.05	146.1	87.70	73.72	0.73
	1×10^{-3}	462	160	140.3	81.5	81.64	0.81
	5×10^{-3}	466	75.09	128.1	77.7	91.38	0.91
	7.5×10^{-3}	466	70.56	128.50	77.6	91.90	0.91
Inhibiteur II	5×10^{-4}	436	226.41	147	80.60	74.02	0.74
	1×10^{-3}	465	198.49	147.1	87.90	77.22	0.77
	5×10^{-3}	470	90.18	128	79.20	89.65	0.89
	7.5×10^{-3}	459	78.11	131.70	75.50	91.03	0.91

A partir du tableau III.2, on peut voir que l'addition de différentes concentrations des deux sels au milieu corrosif déplace les valeurs des potentiels de corrosion (E_{Corr}) de manière aléatoire dans le sens négatif. Ce déplacement par rapport au H_2SO_4 seul est inférieur à 85 mV/ECS (environ 43 mV), Ceci suggère que ces inhibiteurs agissent comme des inhibiteurs mixtes [58-59].

On remarque aussi que l'efficacité inhibitrice et le taux de recouvrement augmente avec la concentration des sels organiques et atteint une valeur maximale de 91.90% pour l'inhibiteur I et 91.03% pour l'inhibiteur II à une concentration de $7.5 \times 10^{-3} M$.

De plus, les efficacités inhibitrices obtenues d'après les courbes de polarisation sont en bon accord avec celles obtenus par la méthode de la perte de masse.

III.2. Effet de la température

De manière générale, la température a un effet important sur la vitesse de corrosion : elle augmente avec l'accroissement de la température, et cette augmentation de température conduit, des changements sur l'action des inhibiteurs [60].

Pour mieux comprendre le comportement d'un matériau dans un milieu agressif et la nature de l'interaction métal/inhibiteur dans ce milieu, il est indispensable d'étudier l'effet de la température.

Afin de déterminer l'effet de ce facteur sur le pouvoir inhibiteur des sels organiques sur l'acier API 5L GB, nous avons effectué une étude dans l'intervalle de température 298-328 K à l'aide des mesures gravimétriques.

Les valeurs des vitesses de corrosion (V_{corr}) et l'efficacité inhibitrice obtenues en fonction de la température dans H_2SO_4 sans et avec addition de $7.5 \times 10^{-3}M$ des sels organiques, sont données dans le tableau III.3.

Tableau III.3: Vitesses de corrosion et efficacité inhibitrice de l'acier API 5L Gr.B dans le milieu H_2SO_4 sans et avec addition de $7,5 \times 10^{-3}M$ des inhibiteurs I et II à différentes températures.

Composé	Blanc	Inhibiteur I		Inhibiteur II	
Température	$V \text{ (g.h}^{-1}\text{.m}^{-2}\text{)}$	$V \text{ (g.h}^{-1}\text{.m}^{-2}\text{)}$	EI(%)	$V \text{ (g.h}^{-1}\text{.m}^{-2}\text{)}$	EI(%)
298	9,77	0,87	91,10	0,92	90,57
308	18.3	1,39	92,40	1,54	91,58
318	36.4	2,29	93,70	2,55	92,99
328	69.3	4,01	94,08	4,19	93,95

A travers les résultats du tableau III.3 :

- Nous constatons que la vitesse de la corrosion dans la solution corrosive seule augmente fortement lorsque la température augmente de dix kelvins, Cette augmentation est moins importante en présence des inhibiteurs.
- Il est évident que ces inhibiteurs ont de bonnes propriétés inhibitrices à toutes les températures étudiées et la valeur d'EI (%) augmente légèrement avec l'augmentation de la température.
- L'augmentation de l'efficacité inhibitrice avec la température suggère que les interactions des molécules des inhibiteurs avec la surface de l'acier sont de nature chimique plus que physique.

III.3. Paramètres thermodynamiques d'activation du processus de corrosion

La détermination des paramètres thermodynamiques d'activation du processus de corrosion permet de connaître la nature des interactions acier /inhibiteur. Les équations d'Arrhenius (5) et la formule alternative de l'équation d'Arrhenius (6) ont été utilisées pour calculer les paramètres thermodynamiques d'activation du processus de corrosion tels que l'énergie d'activation (E_a), l'enthalpie d'activation ΔH_a° et l'entropie d'activation (ΔS_a°).

$$\ln V = \ln K - \frac{E_a}{RT} \quad (9)$$

Où

V_{corr} : Vitesse de corrosion

K : Constant d'Arrhenius

E_a : Energie d'activation

R : Constante des gaz parfaits

T : Température.

$$\ln \frac{V_{\text{corr}}}{T} = \frac{RT}{Nh} + \left(\frac{\Delta S_a^\circ}{R} \right) - \frac{\Delta H_a^\circ}{RT} \quad (10)$$

Où

h: Constante de Plank

N: Nombre d'Avogadro

ΔH_a° : Enthalpie d'activation

ΔS_a° : Entropie d'activation.

La figure III.3 illustre :

(a) la variation du logarithme de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température.

(b) La variation du $\ln (V /T)$ en fonction de l'inverse de la température.

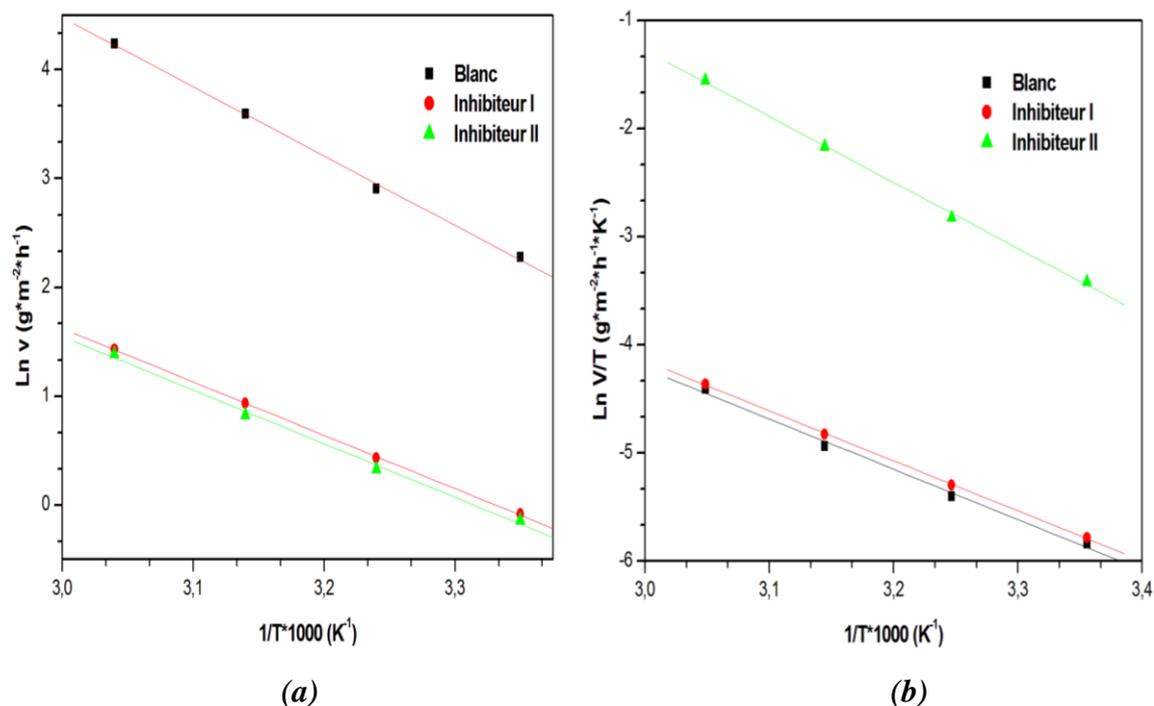


Figure III.3: Diagrammes d'Arrhenius pour l'acier API 5L Gr.B dans H₂SO₄ 0.5 M, en absence et en présence des inhibiteurs I et II.

La variation du $\text{Ln } V = f(1/T)$ et (V/T) en fonction de l'inverse de la température sont des droites que ce soit sans ou avec addition de $7,5 \cdot 10^{-3}$ M des inhibiteurs. Nous pouvons donc calculer les énergies d'activation et les valeurs de ΔH_a^0 et ΔS_a^0 à partir des relations d'Arrhenius. Les valeurs d'énergies d'activation, des enthalpies ΔH_a^0 et des entropies ΔS_a^0 sont données dans le tableau III.4.

Tableau III.4 : Paramètres d'activation (E_a , ΔH_a^0 et ΔS_a^0) du processus de corrosion de l'acier API 5L Gr.B dans H₂SO₄ 0,5M en absence et en présence de $7,5 \cdot 10^{-3}$ M des inhibiteurs I et II.

Composé	R ²	E _a	ΔH _a ⁰	ΔS _a ⁰
		(KJ. mol ⁻¹)	(KJ. mol ⁻¹)	(KJ. mol ⁻¹)
Blanc	0.999	53.29	50.70	-55.99
Inhibiteur I	0.997	41.23	38.66	-116.59
Inhibiteur II	0.999	40.98	38.41	-116.70

D'après les résultats obtenus, nous pouvons conclure que :

- Les énergies d'activation diminuent pour les deux inhibiteurs par rapport au blanc (H₂SO₄ 0.5M) ; cette diminution de l'énergie d'activation attribuée à la chimisorption de ces inhibiteurs sur la surface de l'acier [61].

- Les signes positifs des enthalpies (ΔH_a°) reflètent la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier [61].
- Les valeurs négatives élevées de l'entropie ΔS_a° impliquent que le complexe activé 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 [61-62].

III.4. Isotherme d'adsorption

L'inhibition de la corrosion des métaux par les composés organiques est expliquée par leur adsorption. Cette dernière est décrite par deux principaux types d'adsorption, à savoir, l'adsorption physique et la chimique.

Au cours de cette étude et afin de trouver l'isotherme d'adsorption la plus approprié, différents isotherme ont été testés : Langmuir, Temkin et Frumkin. Les figures III.4, III.5 et III.6, représentent les isothermes d'adsorption tracées à une température de 25°C à partir des valeurs de θ obtenus avec la méthode gravimétrique.

Selon ces isothermes, le taux de recouvrement (θ) est relié à la concentration en inhibiteur C_{inh} par les équations suivantes :

$$\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \text{Exp}(2\alpha\theta) = K_{ads} C_{inh} \quad \text{isotherme de Frumkin} \quad (11)$$

$$\text{Exp}(-2\alpha\theta) = K_{ads} C_{inh} \quad \text{isotherme de Temkin} \quad (12)$$

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \quad \text{isotherme de Langmuir} \quad (13)$$

Où C_{inh} la concentration de l'inhibiteur dans la solution, θ est le taux de recouvrement de la surface, K_{ads} est la constante d'équilibre du processus d'adsorption et α est le paramètre d'interaction de molécules adsorbées.

Le choix de l'isotherme convenable qui se présente graphiquement comme une droite a été fixé par l'utilisation du coefficient de corrélation (R^2).

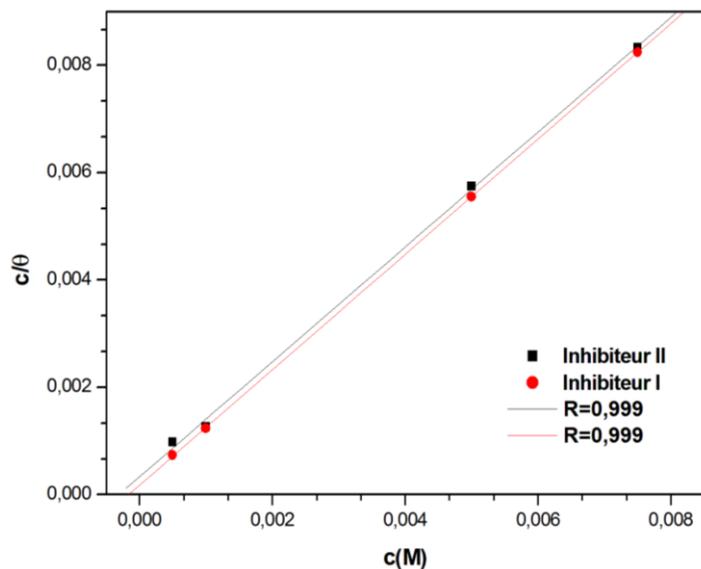


Figure.III.4 : Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier API5LGr.B dans H_2SO_4 0,5M en présence des inhibiteurs I et II à 25 °C.

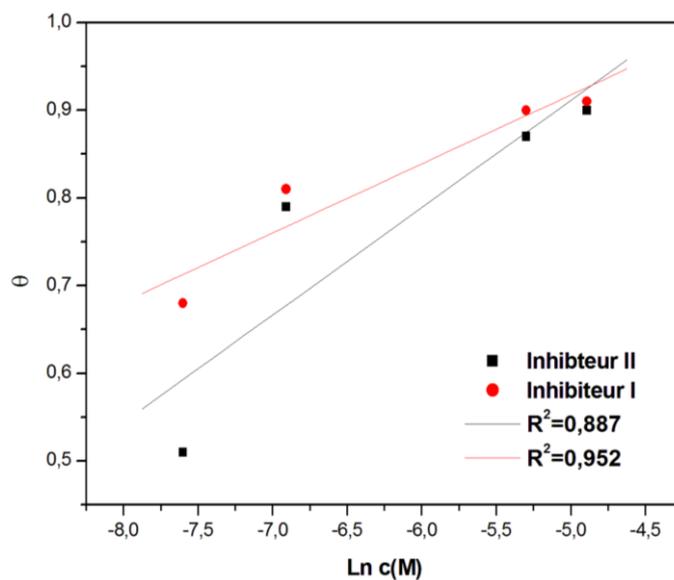


Figure.III.5 : Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier API5LGr.B dans H_2SO_4 0,5M en présence des inhibiteurs I et II à 25 °C.

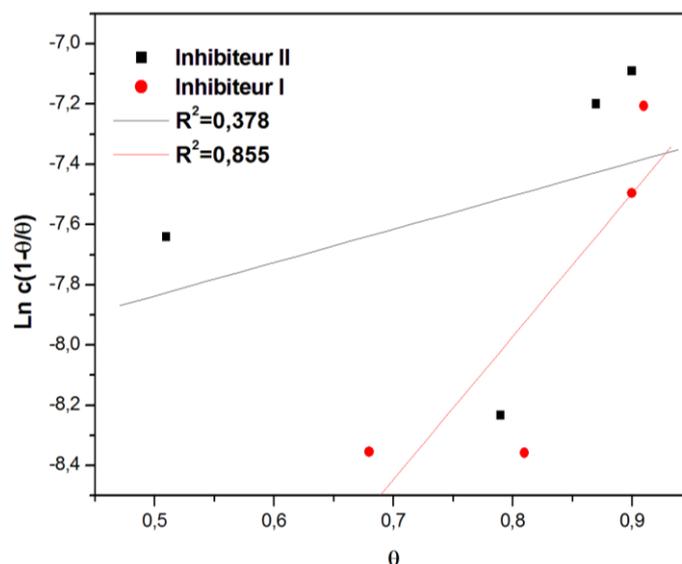


Figure. III.6 : Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'acier API5LGr.B dans H_2SO_4 0,5M en présence des inhibiteurs I et II à 25 °C.

L'analyse de ces figures montre que pour l'isotherme d'adsorption de Langmuir, les coefficients de corrélation (R^2) sont proches de 1 ($>0,999$) ce qui indique que l'adsorption des inhibiteurs I et II sur la surface de l'acier en milieu H_2SO_4 0.5M suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Par conséquent, l'inhibition de la corrosion est due à la formation d'une mono couche à la surface métallique, limitant ainsi l'accès de l'électrolyte.

La constante d'adsorption (K_{ads}) est liée à l'énergie libre d'adsorption (ΔG_{ads}) par l'équation (10), l'énergie libre standard d'adsorption ΔG_{ads}^0 peut donc être calculée.

$$K = \frac{1}{55.5} \exp\left(\frac{\Delta G_{ads}^0}{RT}\right) \quad (14)$$

La valeur 55,5 est la concentration de l'eau en ($mol.l^{-1}$).

Les données thermodynamiques obtenues pour ces inhibiteurs sont données dans le tableau III.5

Tableau III.5: Les valeurs de k_{ads} , R^2 et ΔG_{ads}^0 pour les deux inhibiteurs I et II sur l'acier API 5L Gr.B en milieu H_2SO_4 0.5M et à 25°C.

Inhibiteurs	R^2	K_{ads}	ΔG_{ads}^0 (KJ. mol^{-1})
Inhibiteur I	0.999	5.56×10^3	-31.315
Inhibiteur II	0.999	2.97×10^3	-29.764

Les valeurs négatives de $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$ indiquent la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique. Généralement, les valeurs de $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$ voisines de -20 KJ mol^{-1} ou inférieures, 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 supérieures impliquent un transfert de charges entre les molécules organiques et la surface métallique (chimisorption) [63].

D'après le tableau III.5, les valeurs de $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$ calculées sont entre -20 KJ mol^{-1} et -40 KJ mol^{-1} montrant que l'interaction de ces inhibiteurs sur la surface de l'acier se fait par adsorption mixte (chimique et physique).

La physisorption est attribuée aux forces d'attraction de Van der Waals entre les cations organiques adsorbés électrostatiquement sur la surface de l'acier recouverte d'ions bromure principalement adsorbés. Les chimiosorptions sont dues aux interactions chimiques entre la surface du métal et les atomes donneurs de la molécule adsorbée [64].

III.5. Calculs de la chimie quantiques

Afin d'établir une relation entre la structure moléculaire et l'efficacité inhibitrice des sels organiques étudiés, des calculs de la chimie quantique ont été effectués par la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) [65], en utilisant l'ensemble de base B3LYP/6-31G (p, d). Les structures géométriques optimisées et la répartition des électrons dans les niveaux d'énergie HOMO et LUMO sont présentées dans la figure III.7, tandis que les paramètres de la chimie quantique calculés, notamment E_{HOMO} , E_{LUMO} , ΔE , et le moment dipolaire (μ) sont regroupés dans le tableau III.6.

Généralement, la capacité d'une molécule à donner des électrons augmente avec la valeur E_{HOMO} , tandis qu'une faible valeur d'énergie LUMO indique que la molécule est plus susceptible d'accepter des électrons [65-66]. Ainsi, l'adsorption d'un inhibiteur et son efficacité d'inhibition de la corrosion sont caractérisées par une grande valeur de l'énergie HOMO, une basse valeur de E_{LUMO} et un faible intervalle énergétique ΔE . Le moment dipolaire (μ) est un indicateur de distribution électronique dans une molécule et constitue une des propriétés utilisées pour discuter et rationaliser une structure moléculaire [67]. L'augmentation du moment dipolaire peut entraîner une augmentation de l'inhibition et inversement [68], ce qui pourrait être lié à l'interaction dipôle-dipôle des molécules et de la surface du métal.

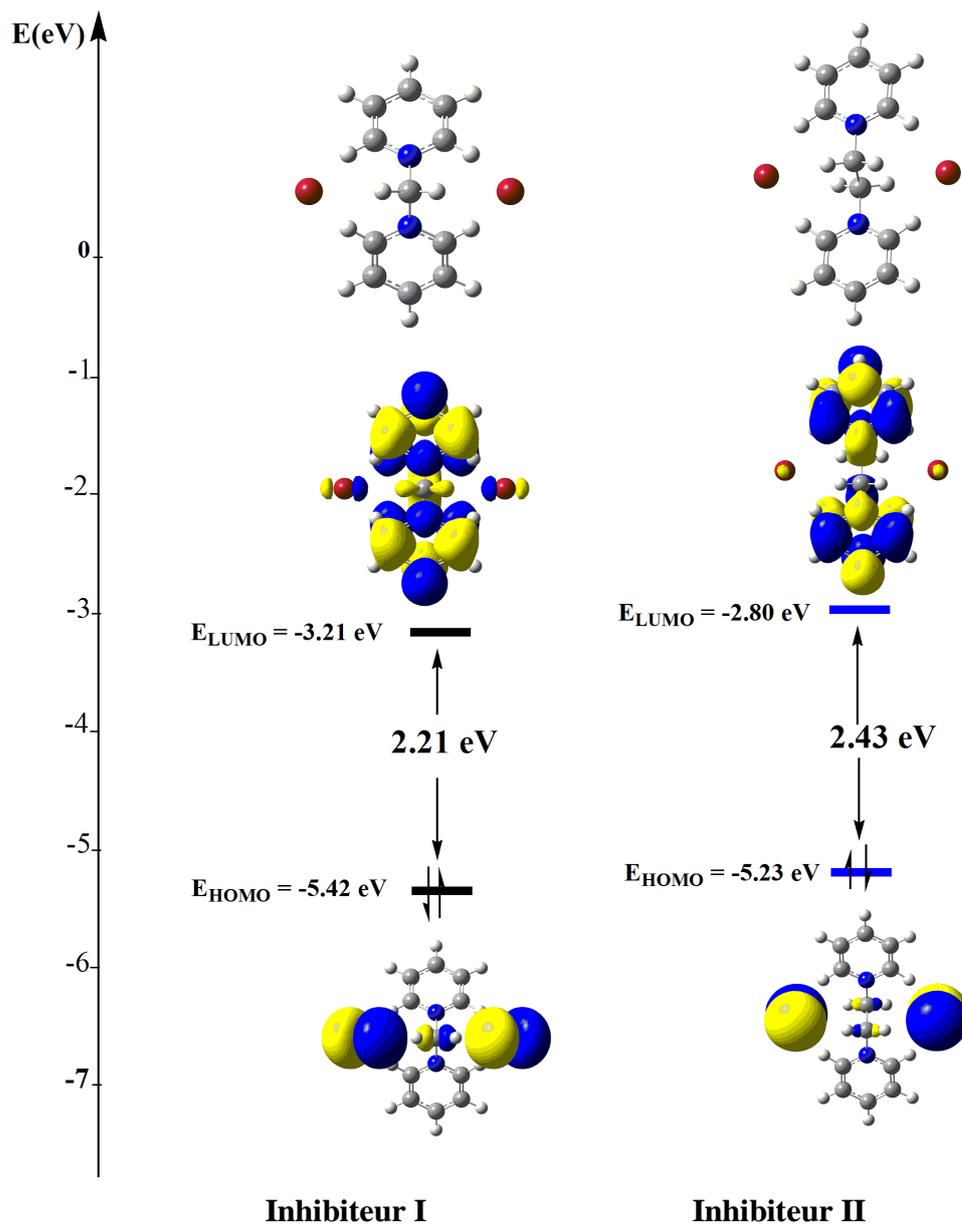


Figure III.7 : HOMO, LUMO et $\Delta E_{\text{L-H}}$ des inhibiteurs I et II.

Tableau III.6: Paramètres quantiques calculés.

	Inhibiteur I	Inhibiteur II
HOMO	-5.425	-5.235
LUMO	-3.216	-2.755
ΔE (eV)	2.209	2.48
(μ) (D)	10.994	0.044

D'après les résultats du tableau ci-dessus nous constatons que :

- ✓ Les valeurs de E_{LUMO} et ΔE suivent l'ordre: Inhibiteur I < Inhibiteur II, ce qui en accord avec l'ordre de l'efficacité inhibitrice obtenus par les méthodes expérimentales.
- ✓ L'inhibiteur I a la plus grande valeur du moment dipolaire, ce qui suggère que cet inhibiteur a une grande capacité d'adsorption sur la surface du métal que l'inhibiteur II.
- ✓ D'autre part, E_{HOMO} obéie à l'ordre suivant: Inhibiteur II > inhibiteur I, cet ordre n'est pas en accord avec l'ordre de l'efficacité inhibitrice.

Conclusion
générale

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail est d'étudier les propriétés inhibitrices et l'évaluation du pouvoir protecteur de deux sels organiques vis-à-vis de la corrosion de l'acier API 5L Gr.B dans l'acide sulfurique 0.5M. Pour réaliser cette étude nous avons utilisé la gravimétrie et les courbes de polarisation. Les résultats obtenus nous ont permis de tirer les conclusions suivantes :

- Les mesures de perte de masse révèlent que ces deux sels organiques sont des bons inhibiteurs pour l'acier en solution 0,5 M H₂SO₄.
- L'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration et de la température du milieu.
- Les courbes de polarisation montrent que l'inhibiteur I et II inhibent à la fois les processus anodiques et cathodiques de la corrosion de l'acier dans la solution H₂SO₄ 0,5 M et qu'ils sont des inhibiteurs de corrosion de type mixte.
- L'adsorption des inhibiteurs sur la surface de l'acier dans la solution H₂SO₄0.5M obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir et se fait via des liaisons électrostatiques et chimiques.
- Un bon accord entre les paramètres quantiques calculés E_{LUMO}, μ et ΔE et le pouvoir inhibiteur des sels organiques étudiés a été observé.
- Grand accord entre Les valeurs de E(%) calculées par la méthode de perte de masse et les courbes de polarisation.

Références
bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] M. Lebrini, F. Bentiss, H. Vezin, M. Lagrene. *Corrosion Science*. 48 P 1279 (2006).
- [2] K. C. Emergul, O. Atakol. *Materials chemistry and physics*. 83 P 373 (2004).
- [3] F. Xu, J. Duan, S. Zhang, B. Hou. *Materials Letters*. 62 P 4072 (2008).
- [4] F. Singer, M.Schlesak , C.Mebert ,et al. *ACS Appl Mater Interfaces*.7,48 P 26758 (2015).
- [5] *Corrosion Costs and Preventive Strategies In The United States*, Report by CC Technologies.
- [6] Hel. Ouazzani, K. Iliopoulos , M.Pranaitis ,et al. *J Phys Chem. B*. 115 P 1944 (2011).
- [7] M.Maaza , N.Mongwaketsi , M.Genene et al. *J Porphyr Phthalocyanines*.16 P 985 (2012).
- [8] I. Fuks-Janczarek , J.Luc , B.Sahraoui ,et al. *J Phys Chem B*. 109 P 10179 (2005).
- [9] RT.Bailey , G.Bourhill , FR.Cruickshank ,et al. *J. appl. Phys*. 73,4 P1591 (1993).
- [10] CC. Frazier , MP.Cockerham , EA.Chauchard ,et al. *JOSA B*.4,11 P 1899 (1987) .
- [11] j. Benard ,A Michel ,j Philibert , j. Talbot, *Métallurgie générale*. Masson Editeur
- [12] A.A. Bekhit, H.M.A. Ashour,Y.S.Abel-Ghany,A.Baraka,*Eur.J.Med.Chem*.43 P 456 (2008) .
- [13] M. Lebrini, F. Bentiss et M. Lagrenée, *J. Heterocyclic Chem*. 42,5 P 991(2005) .
- [14] M.G.Fontana,"*Corrosion Engineering*", Edit.MC GAW-Hill Book, New York (1986).
- [15] F. Dammarie, F.Goubard et P.Griesmas,"*La chimie aux capes préparation méthodique aux épreuves écrites* ", Edit .Paris P 263 (2001).
- [16] G.Beranger et H.Mazille, "*corrosion des métaux et alliages* ", Edit Hermés Science Publication , Lavoisier ,Paris (2002).
- [17] J.J.L'amoureux,"*Précis de corrosion* »,Edit. Beauchemin, Canada (1994).
- [18] T. lanez, *cours électrochimique 3eme année génie de procédé* (2009).
- [19] D. Landolt , *Corrosion et chimie de surfaces des métaux (Traité des matériaux)*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes.P 165-205 (1993).
- [20] E. Heitz, *Proc. 4th European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Ann, Univ. Ferrara, Italy, N. S. Sez. V, Suppl. 6, P 432 (1975).

- [21] K. Rahmouni, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie CURIE. Paris VI. Déc (2005).
- [22] E. Schaschl, NACE Corrosion Inhibitors, USA, National Association of Corrosion Engineers, P 28 (1973).
- [23] P.Olav Gartland, "Choosing the right positions for corrosion monitoring on oil and gas pipelines", Corr Ocean USA, Paper n° 83, Nace, Houston.83 (1998).
- [24] 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).
- [25] 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).
- [26] C.Fiaud,C.Lemaitre et N.Pébère,"Corrosion et anticorrosion",Chapitre 13.Lavoisier,Paris (2002).
- [27] B .E.Brycki ,I.H.Kowalczk, A.Szulc ,O.Kaczerewska ,M.Pakiet, Organic corrosion inhibitors.Books (2017).
- [28] J.G.N. Thomas, 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, 15-19sept P 453 (1980).
- [29] O.Olivares,N.V.Likhanova,B.Gomez, J. Navarrete, M.E. Llanos Serrano, E. Arce, J.M. Hallen, Electrochemical and XPS studies of decylamides of α -amino acids adsorption on carbo steel in acidic environment ,Appl.Surf.Sci.252P2894-2909 (1980).
- [30] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, M. Christov, AC and DC study of the temperature effect on mild.
- [31] M. Lagrenee, B. Mernari, M. Bouanis, M. Traisnel, F. Bentiss, Study of the mechanism and inhibiting efficiency of 3,5-bis(4- methylthiophenyl)-4H-1,2,4-triazole on mild steel corrosion in acidic media, Corros. Sci. 44 P 573-588 (2002).
- [32] S. Tamil Selvi, V. Raman, N. Rajendran, J. Appl, Corrosion inhibition of mild steel by benzotriazole derivatives in acidic medium, Electrochem. 33 P1175-1182 (2003).
- [33] M. Kissi, M. Bouklah, B. Hammouti, M. Benkaddour, Establishment of equivalent circuits from electrochemical impedance spectroscopy study of corrosion inhibition of steel by pyrazine in sulphuric acidic solution, Appl. Surf. Sci. 252 P 4190-4197 (2006).
- [34] E.H. El Ashry, A. El Nemr, S.A. Esawy, S. Ragab, Corrosion inhibitors Part II: Quantum Chemical Studies on the Corrosion Inhibitions of Steel in Acidic Medium by Some Triazole, Oxadiazole and Thiadiazole Derivatives, Electrochim. Acta 51 P 3957-3964 (2006).

- [35] J. Vosta, J. Eliasek, Study on corrosion inhibition from aspect of quantum chemistry, *Corros. Sci.* 11 P 223-229 (1971).
- [36] S. Trasatti, Structure of the metal/electrolyte solution interface: new data for theory, *Electrochim.Acta* 36 P1659-1667 (1981).
- [37] I.L. Rozenfeld, *Corrosion Inhibitors*, McGraw-Hill (1981).
- [38] J.I. Bregman, *Corrosion Inhibitors*, Macmillan, New York (1963).
- [39] G. Gardner , *Corrosion Inhibitors*, Ed. By C.C. Nahan, NACE, Houston, P156 (1973).
- [40] M.Mahmoud, Saleh, Inhibition of mild steel corrosion by hexadecylpyridinium bromide in 0,5 M H₂SO₄, *Materials Chemistry and Physics* 98, P 83-89 (2006).
- [41] E.A. Noor, The inhibition of mild steel corrosion in phosphoric acid solutions by some N-heterocyclic compounds in the salt form, *Corrosion Science* 47, P 33–55 (2005).
- [42] A .Popova a, M. Christov, A. Vasilev, Inhibitive properties of quaternary ammonium bromides of N-containing heterocycles on acid mild steel corrosion. Part I: Gravimetric and voltammetric results, *Corrosion Science* 49, P 3276–3289 (2007).
- [43] A. Popova, M. Christov, A. Vasilev, A. Zwetanova, Mono- and dicationic benzothiazolic quaternary ammonium bromides as mild steel corrosion inhibitors. Part I: Gravimetric and voltammetric results, *Corrosion Science* 53, P 679–686 (2011).
- [44] X. Zheng, S. Zhang, Wenpo Li, Min Gong , Linliang Yin, Experimental and theoretical studies of two imidazolium-based ionic liquids as inhibitors for mild steel in sulfuric acid solution, *Corrosion Science*, VOL 95,P168-179 (2015).
- [45] S. Mohamed Elhadi*, M.Bilel, B.Abdelmalek, and Chibani Aissa ,Experimental Evaluation of Quinolinium and Isoquinolinium Derivatives as Corrosion Inhibitors of Mild Steel in 0.5 M H₂SO₄ Solution,1, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*,vol52, P 731–736 (2016).
- [46] S. Billel a,b , S. Mohamed Elhadi a,c , M.Bilel a,d , A. Hamza , L.Youssef, K. Abdelmadjid , C. Aissa ,and B. Abdelmalek ,Experimental and theoretical study on corrosion inhibition of pyridinium salts derivatives for API 5L Gr.B steel in acidic media,*journal of adhesion science and technology*, <https://doi.org/10.1080/01694243.2021.2008193>

- [47] P. Mourya, P. Singh, A.K. Tewari, R.B. Rastogi, M.M. Singh, Relationship between structure and inhibition behavior of quinolinium salts for mild steel corrosion: Experimental and theoretical approach, *Corrosion Science*, VOL 25, P71-87 (2015).
- [48] X. Wang, H. Yang, F. Wang, *Corros. Sci.* 53 P113–121 (2011).
- [49] C. Fiaud, *Inhibiteurs de corrosion, Techniques de l'Ingénieur*, COR 1 005.
- [50] G. Schmitt, *Brit. Corr. J.*, 19, 165 (1984).
- [51] F. Zucchi, G. Trabanelli, Proc. 7th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. U niv Ferrara, Italy, N. S., Sez. V, Suppl. N. 5, P 330 (1990).
- [52] N. Harckerman, R. M. Hurd, 1st International Congress on Metallic Corrosion, Butterworths, London, P 166 (1962).
- [53] B. Sathianandan, K. Balakrishnan, N. Subramanyan, *Brit. Corros. J.*, 5, 270 (1970).
- [54] P.N.G. Shankar, K.I. Vasu, *J. Electrochem. Soc. Ind.*, 32, 47 (1983).
- [55] V.S. Sastri, J.R. Perumareddi, *Corrosion*, 50, 432 (1994).
- [56] Y. Abed, B. Hammoiti, F. Touhami, A. Aouniti, S. Kertit, A. Mansri, K. Elkasemi, *Bull. Electrochem*, 17, 105 (2001).
- [57] CA. Schiller, Strunz W. *Electrochim Acta.* 46, 24-25 P 3619 (2001).
- [58] Y. Ahmed Musa, H. Abdul Amir, Kadhum Abu Bakar Mohamad, Mohd Sobri Takriff, *Corrosn, Sci.* 52 P3331-3340 (2010).
- [59] A. Doner, R. Solmaz, Muzaffer, O., Gulfeza Kardas, *Corros Sci.* 53 P 2902-2913 (2011).
- [60] X. Wang, H. Yang, F. Wang, *Corros. Sci.* 53 P 113–121 (2011).
- [61] T. Arslan, F. Kandemirli, E. E. Ebenso, I. Love, H. Alemu, Quantum chemical studies on the corrosion inhibition of some sulphonamides on mild steel in acidic medium. *Corrosion Sciences*, 51 (1) P 35-47 (2009).
- [62] H. B. Ouici, M. Tourabi, O. Benali, C. Selles, C. Jama, A. Zarrouk, F. Bentiss, Adsorption and corrosion inhibition properties of 5-amino 1,3,4-thiadiazole-2-thiol on the mild steel in hydrochloric acid medium: Thermodynamic, surface and electrochemical studies. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 803 P 125-134 (2017).
- [63] A.D. Mercer, «Testing techniques in corrosion inhibition», 6^e Symposium européen sur les inhibiteurs de corrosion, Ferrare, P729 (1985).
- [64] W.B. Rossiter, F.J. Hamilton, *Phys. Methods Chem, Electrochem. Methods*, New-York: John Wiley & sons, Inc, vol.2, P904 (1986).

- [65] I.B. Obot, Z.M. Gasem, S.A. Umoren, Molecular level understanding of the mechanism of aloes leaves extract inhibition of low carbon steel corrosion: A DFT approach, *Int. Electrochem. Sci.* 9, P510-522 (2014).
- [66] J. Fu, H. Zang, Y. Wang, S. Li, T. Chen, X. Liu, Experimental and theoretical study on the inhibition performances of quinoxaline and its derivatives for the corrosion of mild steel in hydrochloric acid, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51, P 6377- 6386 (2012).
- [67] F. Bentiss, B. Mernari, N. Chaibi, M. Traisnel, H. Vezin, M. Lagrenee, *Corros. Sci.* 44, P 2271–2289 (2002).
- [68] A.T Hassan, R.K.Hussein,M. Abou-krisha, M.Attia, Density Functional Theory Investigation of Some Pyridine Dicarboxylic Acids Derivatives as Corrosion Inhibitors. *International Journal of Electrochemical Science*, 15, P 4274-4286 (2020).

Résumé :

L'effet de deux sels organiques sur la corrosion de l'acier API 5L Gr B en milieu H_2SO_4 0.5M a été étudié par différentes techniques, à savoir la gravimétrie et les courbes de polarisation. Les résultats obtenus montrent que ces composés sont des inhibiteurs mixtes, réduisant à la fois les densités de corrosion cathodique et anodique. Leur adsorption sur la surface de l'acier suit l'isotherme de Langmuir et se fait via des liaisons électrostatiques et chimiques. L'étude de l'effet de la température montre la stabilité de ces inhibiteurs. Les calculs de la chimie quantiques ont confirmé les résultats expérimentaux.

Mots clés : Corrosion, Acier, Courbes de polarisation, inhibiteurs mixtes.

Abstract :

The effect of two organic salts on the corrosion of API 5L Gr B steel in 0.5M H_2SO_4 medium was studied by different techniques, namely gravimetry and polarization curves. The latter indicate that these compounds are mixed inhibitors, reducing both cathodic and anodic corrosion densities. Their adsorption on the steel surface follows the Langmuir isotherm and is done through electrostatic and chemical bonds. The study of the effect of temperature shows the stability of these inhibitors. Quantum calculations have confirmed the experimental results.

Key words: Corrosion, Steel, Polarization curves, mixed inhibitors.

المخلص:

تمت دراسة تأثير ملحين عضويين على تآكل الفولاذ في وسط حمض الكبريت 0.5 مولاري بتقنيات مختلفة، وهما طريقة فقد الوزن ومنحنيات الاستقطاب. أظهرت النتائج المتحصل عليها أن هذه المركبات عبارة عن مثبطات مختلطة، حيث أنها تقلل من كثافة تيار التآكل الكاثودي والأنودي. امتزاز هذه المثبطات على سطح الفولاذ حسب متساوي الحرارة لانغموير ويحدث عبر روابط كهروستاتيكية وكيميائية. أظهرت دراسة تأثير درجة الحرارة ثبات هذه المثبطات، وقد أكدت حسابات الكيمياء النظرية الكيميائية النتائج التجريبية.

كلمات مفتاحية: التآكل، الفولاذ، منحنيات الاستقطاب، مثبطات مختلطة