

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE

LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOHAMMED SEDDIK BEN YAHIA- 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

**Etude de l'effet inhibiteur de corrosion des composés
organique de l'acier A283 Grade C en milieu acide**

Présentée par :

GHEDDAR Amira & OUCIEF Hesna

Soutenance Le :25 juin 2023

Devant le jury :

FERKHI Mosbeh	PROF. Université de Jijel	Président
MEZHOUD Bilel	M.C.B. Université de Jijel	Encadreur
REMECHE Wassila	M.C.A. Université de Jijel	Examinatrice
BOUHEDJA Mourad	M.C.B. Université de Jijel	Co-encadreur

Année Universitaire : 2022/2023



Remerciement

*Nous remercions d'abord **ALLAH** le tout puissant qui nous éclairé la vie par le savoir et la volonté et nous a accordé à réaliser ce travail de fin d'étude.*

Nous tenons vivement à exprimer notre profonde

*Reconnaissance à Monsieur **MEZHOUD BILEL**, DOCTEUR à*

L'université de JIJEL, pour avoir dirigé ce sujet, pour son suivi

Permanent, ses conseils et l'aide constante qu'il nous a

Orienté au cours de l'élaboration de ce travail,

*Bien entendue, Nous remercions Monsieur **BOUHEDJA MOURAD** pour ses efforts,*

Avec tout notre sincères gratitudes et respect.

*Nous exprimons nos remerciements à Monsieur **FERKHI.M**,*

PROFESSEUR à l'Université de JIJEL, pour l'honneur qu'il

Nous a fait en présidant le jury de notre mémoire.

*Nous remercions vivement **REMACHE.W***

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

Nous tenons à remercier et à exprimer notre profonde gratitude

à tous les enseignants des sciences de la matière , les remercions

Vivement pour leurs disponibilités, conseils précieux

et leurs rapports scientifiques.

Nous adressons nos sincères remerciements à tous nos amis de

Partout et d'ailleurs pour leur présence et leur aide. Nous aimerons

Encore remercier toute l'équipe du laboratoire surtout AICHA et NAIMA, pour leur aide

Inestimable et pour leurs gentillesse à la cour de notre travail.

Sans oublier nos collègues d'études et particulièrement notre promotion (La promo de 2023).



Dédicace

LA FIN

Nous Sommes enfin diplômés et je tire mon chapeau aux années passées.

Tout d'abord, nous remercions Dieu pour la réalisation réussie de notre mémoire de fin d'études.

Je dédie mon travail :

Al 'homme de ma vie, A qui Dieu a confié prestige et dignité...A celui qui m'a appris à donner sans attendre...A celui dont je porte le nom avec fierté ...Mon cher papa.

Pour mon ange dans la vie...au sens d'amour et de tendresse ...ma chère maman.

A ma petite frère FADI

Mon binôme et ma sœur, à qui ma mère n'a pas donné naissance HESNA Avec laquelle j'ai pris beaucoup de plaisir à travailler nous avons formé une belle équipe.

A mes bèles cousines : Sousou et Lola

A tous mes amies et particulièrement ; Meryem, Asma

A toute la promo de la chimie des matériaux.

A tous ceux que j'aime et je respecte.

A tout ce que j'ai été oublié par la plume et préservé par le cœur.

AMIRA....



Dédicace

LA FIN

Nous Sommes enfin diplômés et je tire mon chapeau aux années passées.

Tout d'abord, nous remercions Dieu pour la réalisation réussie de notre mémoire de fin d'études.

Je dédie mon travail :

Al 'homme de ma vie, A qui Dieu a confié prestige et dignité...A celui qui m'a appris à donner sans attendre....A celui dont je porte le nom avec fierté ...Mon cher père.

Pour mon ange dans la vie....au sens d'amour et de tendressema chère maman.

Mes chers frères : Naaman, Soufiane, Khireddine,Amer, Abdelhak, Abdelhakim, Tarik, Djahid, Mohammed Brahim et Bilel.

Aux poussins de la maison, Mes neveux et nièces, que Dieu les protège

A toute Ma famille élargie.

Ma binôme et ma sœur, à qui ma mère n'a pas donné naissance AMIRA Avec laquelle j'ai pris beaucoup de plaisir à travailler nous avons formé une belle équipe.

A tous mes amis et particulièrement ; Meryem, Asma, Sara, Iman, Hadil.

A toute la promo de la chimie des matériaux.

A tous ceux que j'aime et je respecte.

A tout ce que j'ai été oublié par la plume et préservé par le cœur.

Hesna.....

Sommaire

Remerciement

Dédicace

Sommaire I

Liste des figures IV

Liste des tableaux V

Introduction générale 1

Références bibliographiques 2

Chapitre I

Synthèse bibliographique sur la corrosion et inhibiteur de la corrosion

I. Généralité sur la corrosion 3

I.1. Définition 3

I.2. Types de corrosion 3

I.2.1. Corrosion électrochimique 3

I.2.2 Corrosion chimique 3

I.2.3. La corrosion biochimique 3

I.3. Différentes formes de corrosion 3

I.3.1. Corrosion Uniforme (généralisée) : 3

I.3.2 Corrosion localisée 4

I.4. Les principaux facteurs de corrosion 6

I.5. Protection contre la corrosion par l'utilisation des inhibiteurs 6

I.6. Généralité sur les inhibiteurs de corrosion 6

I.6.1. Définition de l'inhibiteur 6

I.6.2 caractéristique ensemble des inhibiteurs 7

I.7. L'utilisation industrielle courante 7

I.8. Les classes des inhibiteurs 7

I.8.1 Classement selon la nature de l'inhibiteur 8

I.8.1.1 Les inhibiteurs organiques 8

I.8.1.2 les inhibiteurs minéraux 8

I.8.2. Selon leur mécanisme d'action électrochimique 8

I.8.2.1 les inhibiteurs anodiques 8

I.8.2.2. Les inhibiteurs cathodiques 9

I.8.2.3. Les inhibiteurs mixtes 9

I.8.3. Selon leur mécanisme d'action interfacial 10

I.8.4 Selon leur domaine d'application	10
I.9. Comportement des inhibiteurs dans le milieu acide.....	10
I.9.1. Phénomène d'adsorption	10
I.9.2. Facteurs affectant le phénomène d'adsorption des inhibiteurs organiques :.....	10
I.9.2.1. Type d'adsorption :	10
I.9.2.1.1. Adsorption chimique	10
I.9.2.1.2 Adsorption physique	11
I.9.2.2. Structure moléculaires inhibiteurs	11
I.9.2.3. La Densité électronique.....	11
I.9.2.4. La concentration de l'inhibiteur.....	12
I.10. Sels de bromure utilisé comme inhibiteurs de corrosion en milieu acide :	12
I.11. Méthodes d'évaluation de la corrosion utilisées dans cette étude :.....	14
I.11.1. La gravimétrie :.....	14
I.11.2. Méthodes électrochimiques :.....	15
I.11.2.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert (OCP : Open Circuit Potentiel) :	15
I.11.2.2. Courbes de polarisation :.....	15
I.11.2.3. Spectroscopie d'impedance électrochimique (SIE) :.....	16
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	17
Chapitre II	
Méthodes d'étude et conditions expérimentales	
II.1. Materials et milieu d'étude	22
II.1.1. Matériau.....	22
II.1.2. Milieu d'étude	22
II.1.3. Les inhibiteurs	22
II.1.4. Dispositifs et protocole expérimentaux	23
II.1.4.1. Mesures gravimétriques :.....	23
II.1.4.2. Mesures électrochimiques	24
Chapitre III	
Résultats et discussion	
III.1. Effet de la concentration des inhibiteurs	27
III.1.1. Etude gravimétrique	27
III.1.2. Etude électrochimique	29
III.1.2.1. Suivi du potentiel libre au cours du temps.....	29
III.1.2.2. Courbes de polarisation	30
III.1.2.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	32

III.2. Isotherme d'adsorption :	34
III.3. Effet de la température	37
Références bibliographiques	41
Conclusion générale	44

Liste des figures

Figure I.1. Corrosion uniforme (1) et localisée (2) d'un métal.....	4
Figure I.2 : corrosion localisée	4
Figure I.3 : Représentation de processus anodique (a) : sans inhibiteur, (b) : en présence d'inhibiteur.....	8
Figure I.4 : Représentation de processus cathodique (a) : sans inhibiteur, (b) : en présence d'inhibiteur.....	9
Figure I.5 : Représentation de processus cathodique et anodique d'inhibiteur mixte	9
Figure I.6 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel. .	16
Figure II.1 : structure moléculaire des sels organiques utilisés dans cette étude.	22
Figure II.2 : Dispositif expérimental utilisé lors des mesures gravimétriques	23
Figure II.3 : Dispositif expérimental utilisé lors des mesures électrochimiques.....	24
Figure II.4 : Electrode de travail	25
Figure III.1 : Courbe potentiostatiques $E=f(t)$ dans H_2SO_4 Sans et avec addition de $5 \times 10^3 M$ des inhibiteurs I et II à 25 °C.	29
Figure III.2 : courbe de polarisation de l'acier A283 grade C dans H_2SO_4 0,5 M en absences et présence des différentes concentrations des inhibiteurs I et II à 25 °C	30
Figure III.3 : Diagrammes de Nyquist de l'acier A283 grade C dans H_2SO_4 0,5 M en absences et présence des différentes concentrations des inhibiteurs I et II à 25 °C	32
Figure III.4. Circuit électrique équivalent utiliser pour modéliser l'interface métal/solution.	33
Figure III.5 : Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier A283 grade C dans H_2SO_4 0,5M en présence des inhibiteurs I et II à 25 °C.	35
Figure.III.6: Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier A283 grade C dans H_2SO_4 0,5M en présence des inhibiteurs I et II à 25 °C.	35
Figure III.7 : Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'acier A283 grade C dans H_2SO_4 0,5M en présence des inhibiteurs I et II à 25 °C.	36
Figure III. 8 : variation du $\ln v = f(1/T)$ et (v /T) en fonction de l'inverse de la température.....	39

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Les différents types de corrosion localisée	5
Tableau II.1 Composition chimique en m% de l'acier A283 grade C.....	22
Tableau III.1 vitesse de corrosion (V), taux de recouvrement(θ) et efficacité inhibitrice (EI%) de la corrosion de l'acier 283 grade C dans H ₂ SO ₄ Sans et avec addition des différentes concentrations des inhibiteurs I et II à 25 °C Tapez une équation ici.....	28
Tableau III.2 Paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier A283 grade C à 25°C dans le milieu H ₂ SO ₄ 0.5M en absence et en présence de différentes concentrations des inhibiteurs obtenus par le tracé des courbes de polarisation.....	31
Tableau III.3 Paramètres électrochimiques obtenus par S.I.E de la corrosion de l'acier A283 grade C 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) à 25 °C.....	34
Tableau III 4. Coefficients de corrélation (R^2) pour les différentes isothermes.....	36
Tableau III.5: les valeurs de k_{ads} et ΔG_{ads}° pour les deux inhibiteurs à 25°C.....	37
Tableau III.6 : Vitesses de corrosion et efficacité inhibitrice de l'acier A283 grade C dans H ₂ SO ₄ 0,5 M sans et avec addition de 5×10^{-3} M des inhibiteurs I et II à différentes températures.....	38
Tableau III.7 : Paramètres d'activation (E_a , ΔH_a° et ΔS_a°) du processus de corrosion de l'acier A283 grade C dans H ₂ SO ₄ 0,5M en absence et en présence de $5 \cdot 10^{-3}$ M des inhibiteurs.	39

Introducción General

Introduction générale

Les métaux, en particulier les métaux ferreux jouent un rôle crucial dans notre vie quotidienne en raison de leurs excellentes caractéristiques mécaniques. Ils sont utilisés dans divers secteurs industriels et applications d'ingénierie [1]. Au cours des processus de nettoyage industriel, tels que le détartrage, le décapage à l'acide, l'acidification des puits de pétrole dans le processus de prospection et l'extraction du pétrole et gaz, L'acide hydrochlorique et l'acide sulfurique sont couramment utilisés. Cependant, ces acides attaquent le métal lui-même et initient la corrosion et peut endommager gravement le métal et dégrader ses propriétés, limitant ainsi ses applications [2,3]. Ces solutions acides étant si agressives, des inhibiteurs de corrosion sont nécessaires pour empêcher l'attaque des métaux métalliques. En principe, les inhibiteurs empêchent la corrosion du métal en interagissant avec la surface du métal via l'adsorption à travers les atomes des inhibiteurs. Les composés organiques contenant des liaisons insaturées et / ou des hétéroatomes comme l'azote (N), l'oxygène (O), le soufre (S), et le phosphore (P) 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 [4-5].

L'objectif principal de ce travail est d'évaluer l'efficacité de deux sels organiques contre la corrosion de l'acier A283 grade C dans une solution de 0,5 M H₂SO₄ et essayer de comprendre le mécanisme d'interaction entre les molécules d'inhibiteur et la surface de l'acier.

Ce mémoire se compose de trois chapitres, en plus d'une introduction générale et une conclusion

- Le premier chapitre a été consacré à une présentation générale relative à la corrosion et les inhibiteurs de corrosion.
- Le second chapitre présente les conditions expérimentales de l'étude.
- Les résultats expérimentaux et les discussions sont regroupés dans le troisième chapitre.

Références bibliographiques

- [1] S. Ghareba, S. Omanovic, Corros. Sci. 52 (2010) 2104–2113
- [2] I. Dehri, M. Ozcan, Mater. Chem. Phys. 98 (2006) 316–323.
- [3] L. Tang, X. Li, Li Lin, G. Mu, G. Liu, Mater. Chem. Phys. 97 (2006) 301–307
- [4] S. Ramesh, S. Rajeswari, Electrochim. Acta 49 (2004) 811–820.

Chapitre I :

*Synthèse bibliographique sur la
corrosion et les inhibiteurs de la
corrosion*

I. Généralité sur la corrosion

I.1. Définition

La corrosion est une dégradation chimique d'un matériau et l'altération de ses propriétés sous l'influence du milieu environnant. 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 [1].

I.2. Types de corrosion

La corrosion d'un métal peut se développer suivant différents modes qui caractérisent chacun un type de corrosion.

Il existe trois types de corrosion : corrosion chimique ; corrosion électrochimique ; corrosion biochimique.

I.2.1. Corrosion électrochimique

Est un phénomène d'oxydoréduction qui se produit lorsque le métal est en contact avec l'électrolyte qui représente généralement le milieu agressif. A l'anode il y a oxydation des atomes métalliques avec formation des cations (dissolution du métal), à la cathode, il ya réduction de l'oxydant dissous dans la solution.

I.2.2 Corrosion chimique

Se produit en absence d'électrolyte et, le plus souvent, à température élevée, sans échange d'électrons entre le métal et l'oxydant

I.2.3. La corrosion biochimique

Est due à l'activité vitale des divers microorganismes utilisant le métal comme milieu nutritif ou sécrétant des produits qui altèrent le métal. Son évolution est favorisée par les sols de composition déterminée, les eaux stagnants et certains produits [2].

I.3. Différent formes de corrosion

Les principaux types de corrosion sont regroupés en deux grandes familles : la corrosion uniforme et la corrosion localisée.

I.3.1. Corrosion Uniforme (généralisé) :

Cette corrosion se caractérise par une attaque de toute la surface de l'échantillon exposée au milieu. On trouve cette attaque sur les métaux exposés aux milieux acides. Le phénomène se caractérise par la vitesse d'attaque, qui se mesure soit en millimètres par an, soit en milligrammes par décimètre carré et par jour. Dans ce mode de corrosion on ne distingue pas, à l'échelle macroscopique, les lieux cathodiques des lieux anodiques. La corrosion généralisée est la forme la plus répandue et peut être détectée longtemps avant qu'un ennui vienne interrompre la vie de la

structure métallique. La vitesse d'écoulement, le pH et la température du milieu ont une influence importante sur le taux de corrosion uniforme [3].

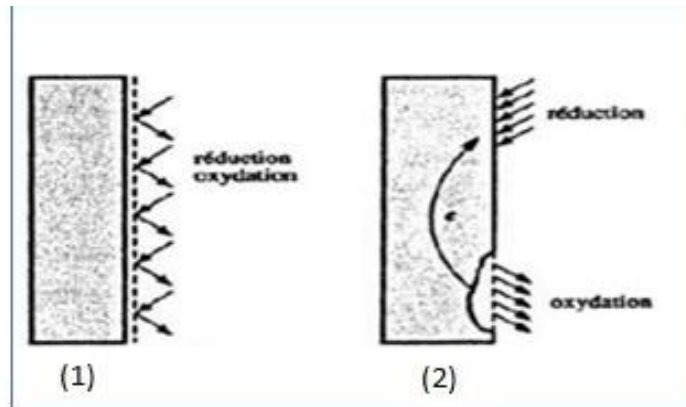


Figure I.1. Corrosion uniforme (1) et localisée (2) d'un métal

I.3.2 Corrosion localisé

La corrosion localisée est la forme la plus insidieuse. Elle survient sur une partie du métal qui représente un lieu spécifiquement anodique, clairement distingué, dont la surface est très faible devant le reste de la structure métallique qui constitue la zone cathodique (Figure I.2). En effet, pour une perte de poids minimale, ce type de corrosion peut être catastrophique. La corrosion uniforme peut être réduite ou évitée par un choix convenable du matériau, la modification du milieu ou la protection cathodique. En pratique, la corrosion localisée provient d'une hétérogénéité du matériau ou de l'environnement. Elle pose souvent plus de problème que la corrosion uniforme [3].

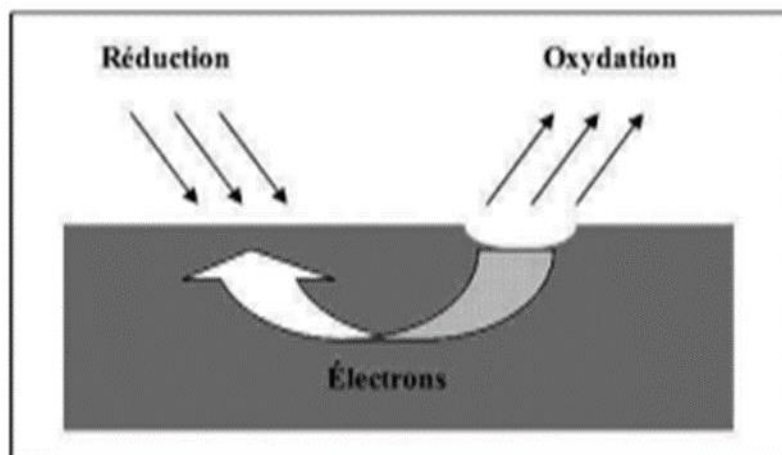
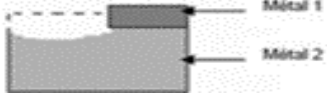
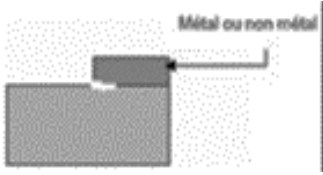

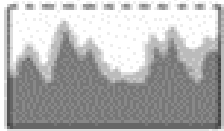
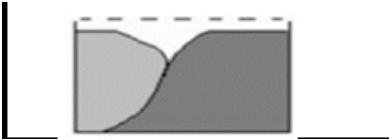





Figure I.2 : corrosion localisée [3]

La corrosion localisée englobe plusieurs classes. Elle est subdivisée en huit catégories [4] : le tableau suivant présente les différents types de corrosion localisée

Tableau I.1 : Les différents types de corrosion localisée [4].

Type de corrosion	Définition
<p>Corrosion galvanique</p> 	<p>Qui est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux.</p>
<p>Corrosion caverneuse</p> 	<p>Qui est observée lorsqu'il y a infiltration d'une solution entre deux parties d'un assemblage.</p>
<p>Corrosion par piqures</p> 	<p>Attaque fortement localisée aux secteurs spécifiques ayant pour résultat des petits puits qui pénètrent dans le métal et peuvent mener à la perforation.</p>
<p>Corrosion sélective</p> 	<p>Est due à l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse.</p>
<p>Corrosion inter granulaire</p> 	<p>Qui est une attaque sélective aux joints de grains, souvent il s'agit des phases qui ont précipité lors d'un traitement thermique.</p>
<p>Corrosion-érosion</p> 	<p>Qui est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière. Elle a souvent lieu sur des métaux exposés à l'écoulement rapide d'un fluide.</p>
<p>Corrosion sous contrainte</p> 	<p>Attaque ou rupture localisée due à l'effet d'un facteur mécanique et d'une corrosion. Action conjointe de la corrosion et d'un facteur mécanique.</p>

<p>Corrosion fatigue</p> 	<p>La corrosion fatigue est observée lorsque l'effet est alterné, par conséquent l'attaque est en général transgranulaire.</p>
---	--

I.4. Les principaux facteurs de corrosion

Parmi les facteurs affectant le phénomène de corrosion sont :

- Facteurs dépendants du temps : Vieillessement, Tensions mécaniques internes ou externes, Température- modalité d'accès de l'oxygène ou autre gaz dissout.
- Facteurs du milieu corrosif : concentration des réactifs ; teneur en oxygène et le PH du milieu.
- Facteurs définissant les conditions d'emploi : l'état de surface, forme de pièces, type d'inhibiteur et procédés d'assemblage.
- Facteurs métallurgiques : composition de l'alliage, traitement thermique et mécanique [5,6]

I.5. Protection contre la corrosion

La corrosion étant le résultat de l'action entre deux partenaires, le métal ou l'alliage d'une part, la solution d'autre part, il sera possible de lutter contre ses effets en agissant sur l'un ou l'autre des deux partenaires. En ce qui concerne la solution, il est la plupart du temps impossible de modifier sa nature. Seule l'addition de faibles quantités d'un corps appelé inhibiteur de corrosion pourra être faite.

Plusieurs techniques de protection existent que l'on peut classer comme ci-après

- ✓ Prévention par une forme adaptée des pièces.
- ✓ Prévention par un choix judicieux des matériaux.
- ✓ Protection par revêtements.
- ✓ Protection par inhibiteurs.
- ✓ Protection électrochimique [7].

I.6. Généralité sur les inhibiteurs de corrosion

I.6.1. Définition de l'inhibiteur

Un inhibiteur c'est une substance qui entraver la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration [8].

I.6.2 caractéristique 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 ;
- ✓ Etre peu onéreux ;
- ✓ Être stable aux températures d'utilisation ;
- ✓ Être efficace à faible concentration ;
- ✓ Être compatible avec les normes de non-toxicité ; [9].

I.7. L'utilisation industrielle courante

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

- ✓ L'industrie des peintures sur métaux où les inhibiteurs sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux.
- ✓ Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, eaux de chaudières, etc.)
- ✓ L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport. A tous les stades de cette industrie, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations.
- ✓ La protection temporaire des métaux, que ce soit pendant le décapage acide, le nettoyage des installations ou le stockage à l'atmosphère (inhibiteurs volatils, incorporation aux huiles et graisses de protection temporaire) ou pour le traitement des huiles de coupe [10].

I.8. Les classes des inhibiteurs

- On peut classer les inhibiteurs de plusieurs façons :
 - ✚ Par domaine d'application (milieu Acide ; milieu neutre ; peintures ; phases gazeuses...) ;
 - ✚ Par réaction partielle ((inhibiteurs cathodiques, anodique ou mixtes) ;
 - ✚ Par mécanisme réactionnel (adsorption, passivation, précipitation, Elimination de l'agent corrosif) [11].

I.8.1 Classement selon la nature de l'inhibiteur

I.8.1.1 Les inhibiteurs organique

Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [12].

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) [13, 14,15].

I.8.1.2 les inhibiteurs minéraux

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont souvent leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions et cations). Les cations inhibiteurs sont essentiellement Ca²⁺ et Zn²⁺ et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH⁻. Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO₄⁻ⁿ tels que les chromates, les molybdates, les phosphates, les silicates, ... [16,17].

I.8.2. Selon leur mécanisme d'action électrochimique

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

I.8.2.1 les inhibiteurs anodiques

Ce sont des inhibiteurs qui sont adsorbés sur la surface anodique afin de bloquer la réaction de l'oxydation de métal et déplace le potentiel vers les valeurs positifs. ... [18].

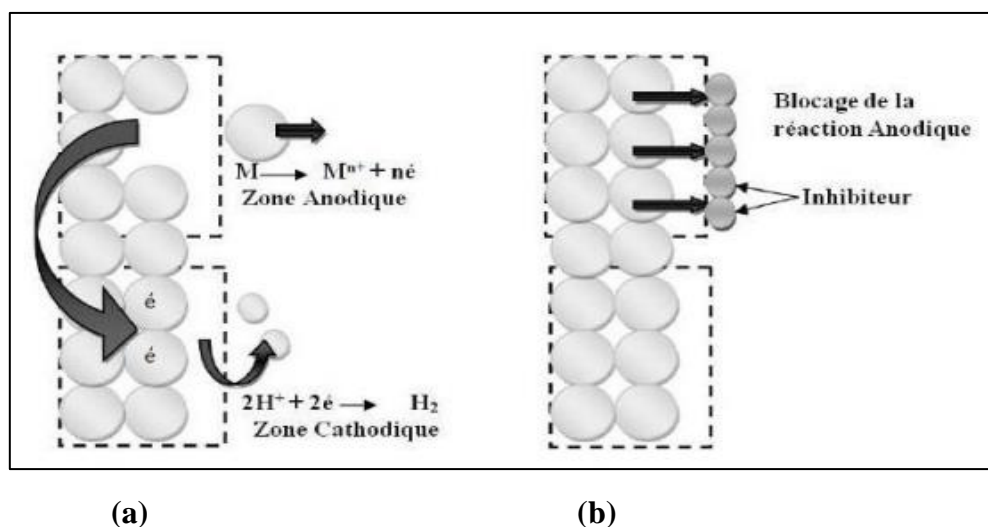


Figure I.3 : Représentation de processus anodique (a) : sans inhibiteur, (b) : en présence d'inhibiteur [18].

I.8.2.2. Les inhibiteurs cathodiques

Ces types d'inhibiteurs réagissent avec la surface métallique et bloquent les sites actifs cathodiques de la surface de métal, ce qui déplace le potentiel de corrosion vers les valeurs négatives et retarde la réaction de réduction de proton H^+ . (Figure I.4) [19].

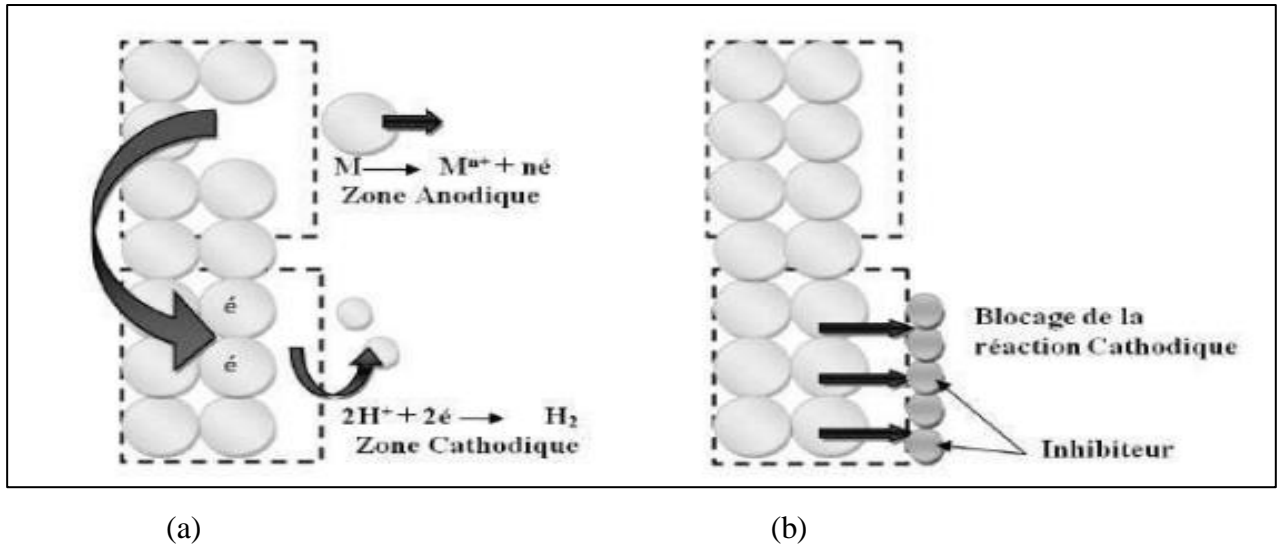


Figure I.4 : Représentation de processus cathodique (a) : sans inhibiteur, (b) : en présence d'inhibiteur [19].

I.8.2.3. Les inhibiteurs mixtes

Ces types d'inhibiteurs réagissent avec la surface métallique et bloquent les sites actifs cathodique et anodique de la surface de métal. [19].

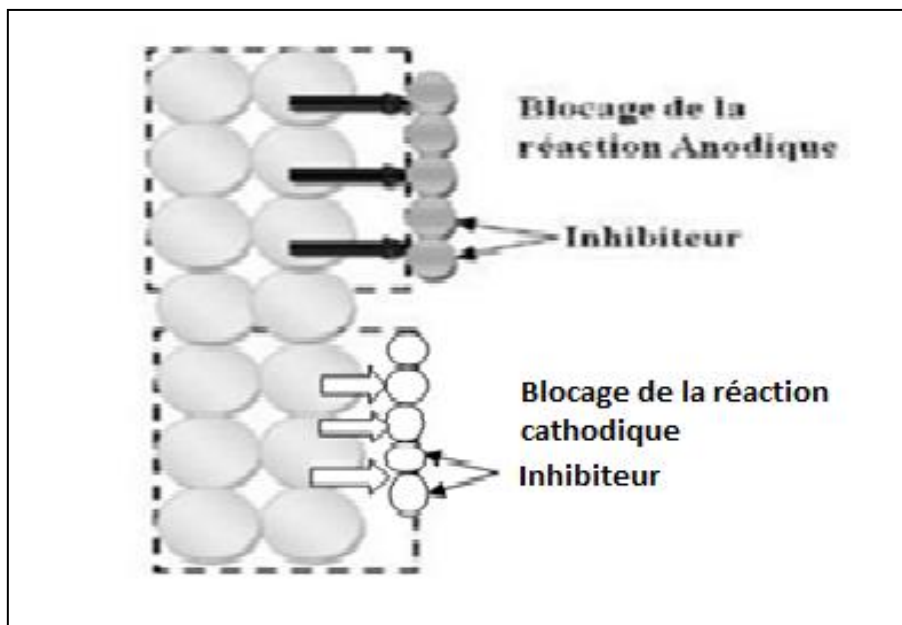


Figure I.5 : Représentation de processus cathodique et anodique d'inhibiteur mixte

I.8.3. Selon leur mécanisme d'action interfacial

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) [20].

I.8.4 Selon leur domaine d'application

Il existe quatre classements : [20]

- ✓ Les inhibiteurs en milieu acide.
- ✓ Les inhibiteurs en milieu neutres.
- ✓ Les inhibiteurs en milieu organique.
- ✓ Les inhibiteurs en phases gazeuses

I.9. 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 [21,22].

I.9.1. Phénomène d'adsorption

De manière générale, le phénomène d'adsorption des inhibiteurs organiques sur la surface métallique est décrit par deux types principaux : adsorption physique et adsorption chimique. Il dépend de la charge du métal, de sa nature et de sa composition chimique produit organique et type d'électrolyte [23,24].

I.9.2. Facteurs affectant le phénomène d'adsorption des inhibiteurs organiques :

I.9.2.1. Type d'adsorption :

I.9.2.1.1. Adsorption chimique

Le processus d'adsorption chimique met en jeu 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 [25,26].

I.9.2.1.2 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 à 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 (E_{PCN}). 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.

I.9.2.2. Structure moléculaires inhibiteurs

La relation entre la nature des substituant 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 Solution, peuvent parfois être reliées à l'efficacité inhibitrice d'une substance organique.
- Un facteur d'hydrophobicité peut être attribué à une molécule organique et contribuer à l'effet d'inhibition [27].

I.9.2.3. La Densité électronique

L'inhibition en milieu acide implique généralement une chimisorption de l'inhibiteur. Plus les atomes fonctionnels ont tendance à former des liaisons avec le métal en donnant des électrons, plus les inhibiteurs sont efficaces. Pour une série de molécules organique qui ne diffèrent que par leurs atomes fonctionnels, l'efficacité de l'inhibition varie inversement avec l'électronégativité de ces atomes fonctionnels. Elle augmente donc l'ordre suivant : **O < N < S < Se < P** [9].

I.9.2.4. 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 :
$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \quad [28] \dots\dots\dots \text{I.1.}$$

b. Isotherme de Temkin :
$$\text{Exp}(-2\alpha\theta) = K_{ads} \cdot C_{inh} \quad [29] \dots\dots\dots \text{I.2.}$$

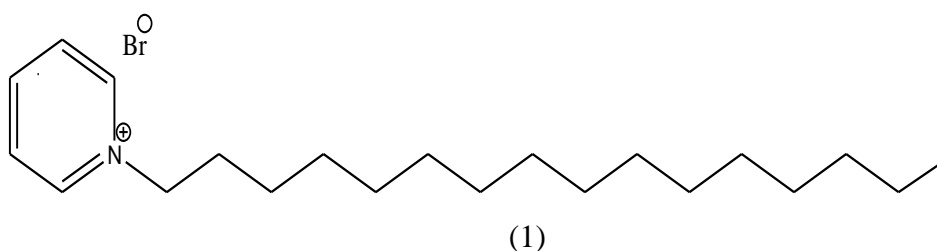
c. isotherme de Frumkin :
$$\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right)\text{Exp}(2\alpha\theta) = K_{ads} \cdot C_{inh} \quad [6] \dots\dots\dots \text{I.3}$$

Où :

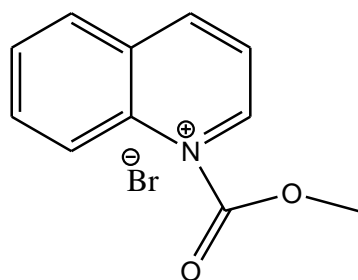
C_{inh} la concentration de l'inhibiteur dans la solution, θ est le taux de recouvrement de la surface, K_{ads} est la constante d'équilibre du processus d'adsorption et α est le paramètre d'interaction de molécules adsorbées.

I.10. Sels de bromure utilisés comme inhibiteurs de corrosion en milieu acide :

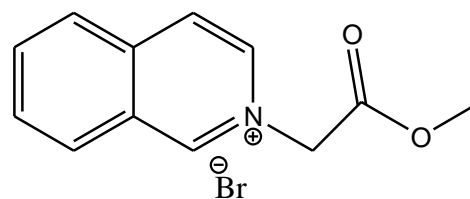
Plusieurs études ont examiné l'utilisation des sels de bromure comme inhibiteurs de corrosion en milieu acide, parmi ces travaux, nous citons l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier par l'hexadécylpyridinium bromide (1) sur la corrosion de l'acier en milieu H_2SO_4 0,5M par la technique de perte de masse et les courbes de polarisation ont été étudiées par M. Mahmoud, Saleh [30]. Il a été montré que ce composé est efficace contre la corrosion de l'acier. Il a été également montré que l'hexadécylpyridinium 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.



Le (2-méthoxy-2-oxoéthyl) quinolinium (Qui^+ , Br^-) (1) et le bromure de (2-méthoxy-2-oxoéthyl) isoquinolinium (isoQui^+ , Br^-) (2) ont été étudiés par M.E. Said [31] en tant qu'inhibiteurs de la corrosion de l'acier E24 dans l'acide sulfurique 0,5 M à l'aide de des courbe de polarisations et EIS. Les courbes de polarisation ont révélé que les deux composés agissaient comme des inhibiteurs de type mixte, l'efficacité inhibitrice augmentait avec leurs concentrations croissantes. L'adsorption des deux inhibiteurs sur la surface de l'acier obéit à l'isotherme de Langmuir. Le composé (3) a montré un une meilleure efficacité que le composé (2).

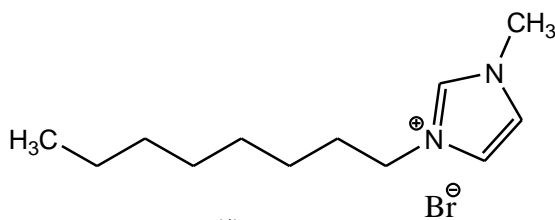


(2)

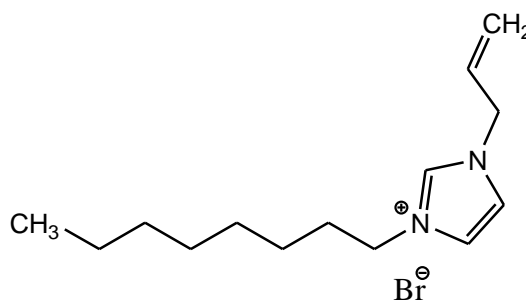


(3)

L'étude effectuée par Xingwen Zhengen et al [32] qui porte sur l'effet du bromure de 1-octyl-3-méthylimidazolium (4) et bromure de 1-allyl-3-octylimidazolium (5) sur la corrosion de l'acier doux dans H_2SO_4 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 de Langmuir. $[\text{AOIM}]\text{Br}^-$ est l'inhibiteur le plus efficace avec une valeur de 95,1% à la concentration 10^{-2} M à 25°C .

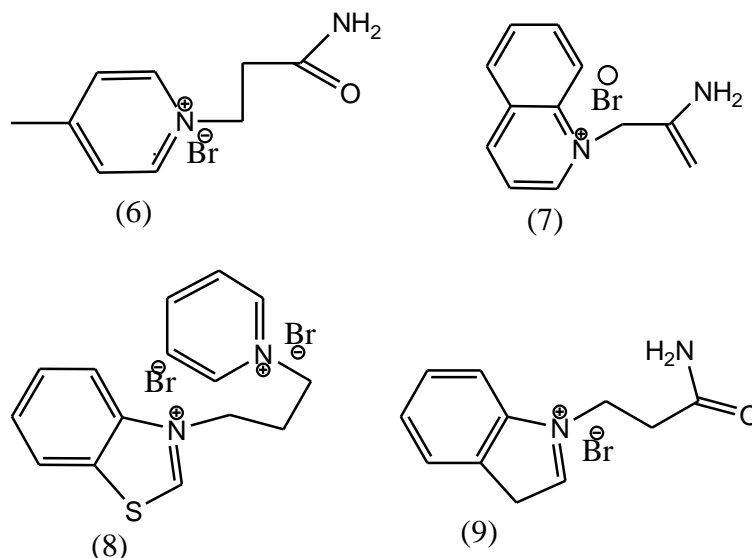


(4)



(5)

A. Popova. (2007) [33] a étudié l'effet de quatre bromures d'ammonium quaternaire de différents composés hétérocycliques (6, 7, 8, 9) 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-méthylbenzothiazolium 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.



I.11. Méthodes d'évaluation de la corrosion utilisées dans cette étude :

I.11.1. La gravimétrie :

Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis-en jeu lors de la corrosion. Son principe repose sur la mesure de la perte de poids 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 est donnée par la relation suivante : [34].

$$v = \frac{\Delta m}{S.t} \dots\dots\dots \text{I.4}$$

v la vitesse de corrosion ($\text{g.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$.)

Δm : la perte de masse en g.

S : la surface exposée en m^2 .

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

L'efficacité d'inhibitrices :

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

$$E (\%) = \frac{V_{blanc} - V_{inh}}{V_{blanc}} \dots\dots\dots \text{I.5}$$

V_{blanc} et V_{inh} représentent respectivement les valeurs de la vitesse de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur [35].

I.11.2. Méthodes électrochimiques :

I.11.2.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert (OCP : Open Circuit Potentiel) :

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/KCl**.

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 [36].

I.11.2.2. 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 potentiostatiques, on applique, à l'aide d'un potentiostat, différents potentiels entre l'électrode de travail et une électrode de référence. 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.

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 résistance de polarisation (R_p).

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 [37].

On distingue trois principaux types de cinétique :

- ✓ Cinétique de transfert de charge (activation pur),
- ✓ Cinétique mixte de transfert de charge (activation + diffusion),
- ✓ Cinétique de diffusion pure.

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**).

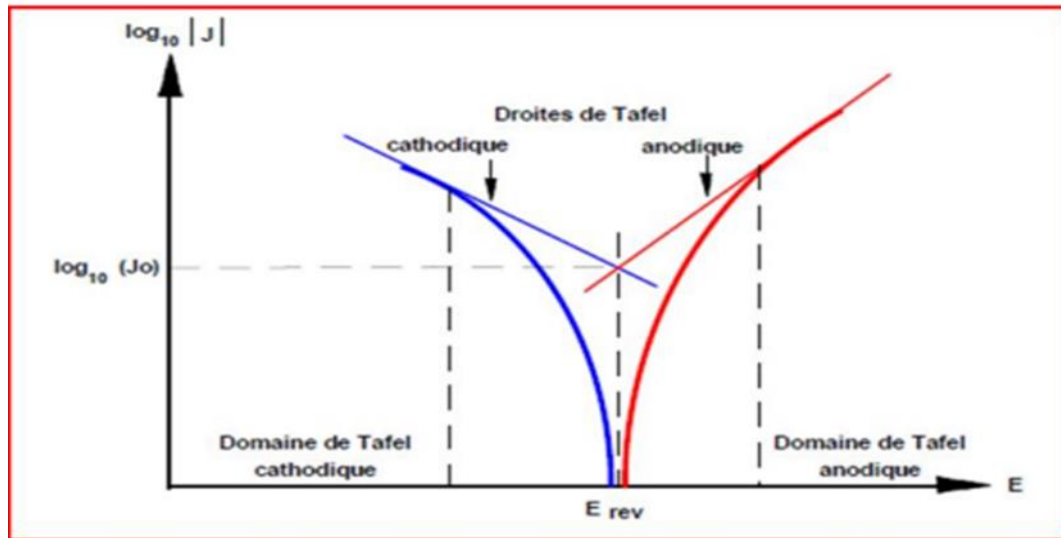


Figure I.6 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.

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. [38]

I.11.2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) :

La Spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique global. Elle présente plusieurs avantages. Elle permet la détermination précise de la vitesse de corrosion même dans le cas où le métal est recouvert d'une couche protectrice. Elle permet aussi l'évaluation du taux d'inhibition, la caractérisation des différents phénomènes de corrosion (dissolution, passivation, piqûration, ...) et l'étude des mécanismes réactionnels à l'interface électrochimique.

La représentation graphique d'une impédance $Z = Z_{Re} + jZ_{Im}$ dans le plan complexe pour différentes fréquences est appelée diagramme de Nyquist, en plaçant les valeurs Z_{Re} en abscisse et $-Z_{Im}$ en ordonnée. Pour cette représentation, il est nécessaire d'utiliser des repères orthonormés. Dans ce cas la fréquence n'apparaît qu'indirectement sur le diagramme. L'analyse en fréquence de l'impédance électrochimique permettra de différencier les divers phénomènes élémentaires en fonction de leur fréquence caractéristique. Les phénomènes électrochimiques rapides (transfert de charge) sont sollicités dans le domaine des hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents (diffusion, adsorption) se manifestent à basses fréquences [39].

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] K. E. Heusler, D. Landolt and S. Trasatti. Electrochemical corrosion nomenclature. Pure Appl. Chem., 61 (1989) 19.
- [2] O. Benali. Thèse de doctorat d'état "Etude électrochimique et gravimétrique de l'inhibition de la corrosion du cuivre et de deux aciers au carbone par quelques composés organiques soufrés en milieux acides ", Université Tlemcen (2007).
- [3] S. SAADOUNE, Synthèse et caractérisation d'inhibiteurs bi- fonctionnels : application à la corrosion des aciers de construction, Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas-Sétif, (2010),
- [4]. H. El bakouri. Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide orthophosphorique par un antibiotique organique. Mémoire pour du DESA. Université Mohammed 1 – Oujda.
- [5] A.A. Bekhit, H.M.A. Ashour, Y.S. Abdel-Ghany, A. Baraka, Eur.J. Med.Chem.43 (2008) 456.
- [6] M. Lebrini, F. Bentiss et M. Lagrenée, J. Heterocyclic Chem. 42, (2005) 5 991 .
- [7] (J. Bernard, A. Michel, "Métallurgie Générale", Ed. Masson, Paris,) (1991)."
- [8] (24)E. Heitz, Proc. 4th Européen Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann, Univ. Ferrara, Italy, N. S. Sez. V, Suppl. 6, (1975) 432.
- [9] thèse de Mounim Lebrini, Lille 1, (2005) 6
- [10] HDR de Fouad Bentiss, Lille 1, (2006) 5
- [11] D.C. Grahame, J. Electrochem. Soc., 99,(1952) 370.
- [12] L. Pospisil, R. De Levie, J. Electroanal. Chem., 22,(1969) 227.
- [13] 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).
- [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 mitigations techniques for sweet well production." CLI International, INC, Houston, TX, <http://www.corrosionsource.com/InterCorr/96> (1996).
- [16] I.L. Rosenfeld, Corrosion Inhibitors, McGraw-Hill, (1981).
- [17] G.H. Nancollas, Corrosion, 39, (1983)3 77.
- [18]C.Fiaud,C.Lemaitre et N.Pébère,"Corrosion et anticorrosion»,Chapitre 13.Lavoisier,Paris (2002).
- [19] B .E.Brycki ,I.H.Kowalczk, A.Szulc ,O.Kaczerewska ,M.Pakiet, Organic corrosion inhibitors.Books (2017).

- [20] J.G.N. Thomas, 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, 15-19sept (1980) 453.
- [21] 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.252 (1980) 2894-2909.
- [22] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, M. Christov, AC and DC study of the temperature effect on mild.
- [23] M. Lagrenee, B. Mernari,7 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 (2002) 573-588 .
- [24] S. Tamil Selvi, V. Raman, N. Rajendran, J. Appl, Corrosion inhibition of mild steel by benzotriazole derivatives in acidic medium, Electrochem. 33 (2003) 1175-1182 .
- [25] M. Kissi, M. Bouklah, B. Hammouti, M. Benkaddour, Establishment of équivalent circuits from electrochemical impedance spectroscopy study of corrosion inhibition of steel by pyrazine in sulphuric acidic solution, Appl. Surf. Sci. 252 (2006) 4190-4197.
- [26] 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 (2006) 3957-3964 .
- [27] HDR de Fouad Bentiss, Lille 1, (2006) 12
- [9] Thèse de Mounim Lebrini, Lille 1, (2005) 12
- [28] j Benard, A Michel ,j Philibert , j. Talbot, Métallurgie générale. Masson Editeur
- [29] A.A. Bekhit, H.M.A. Ashour, Y.S.Abdel-Ghany, A.Baraka, Eur.J.Med.Chem.43 (2008) 456.
- [6] M. Lebrini, F. Bentiss et M. Lagrenée, J. Heterocyclic Chem. 42,5 (2005) 991.
- [30] M. Mahmoud, Saleh, Inhibition of mild steel corrosion by hexadecylpyridinium bromide in 0,5 M H₂SO₄, Materials Chemistry and Physics 98, (2006) 83-89.
- [31] M.E. Said, H. Allal, B. Mezhoud. Bouchouit,A. Chibani and A. Bouraiou Experimental and theoretical evaluation of (iso)quinolinium bromide derivatives as corrosion inhibitors of steel E24 in 0.5 M H₂SO₄ solution Int.J. Corros.Scale Inhib., (2023), 679-695
- [32] Xingwen Zheng, Shengtao 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,(2015) 168-179 .
- [33] A. Popova a, M. Christov, A. Vasilev, Inhibitive properties of uaternaryammonium bromides of N-containing heterocycles on acid mild steel corrosion. Part I: Gravimetric and voltammetric results, Corrosion Science 49, (2007) 3276-3289 .

[34] Thèse de Mounim Lebrini, Lille 1, (2005) 25.

[35] C. Fiaud, Inhibiteurs de corrosion, Techniques de l'Ingénieur, COR 1 005.

[36] G. Schmitt, Brit. Corr. J, 19, (1984) 165 .

[37] A. Bard, L. Faulkner, Electrochimie, Principes, Méthodes et Application, Masson, Paris,(1983).

[38] N. Harckerman, R. M. Hurd, 1st International Congress on Metallic Corrosion, Butterworths, London, (1962) 166.

[39] Kertit S., Hammouti B., Appl .Surf.Sci *Appl. Surf. Sci.* 93 (1996) 59.

Chapitre II :

*Méthodes d'étude et conditions
expérimentales*

Ce chapitre a pour but de présenter les conditions de travail ainsi que les différentes méthodes expérimentales utilisées dans cette étude. Une description du métal, de la solution corrosive utilisé.

II.1. Matériels et milieu d'étude

II.1.1. Matériau

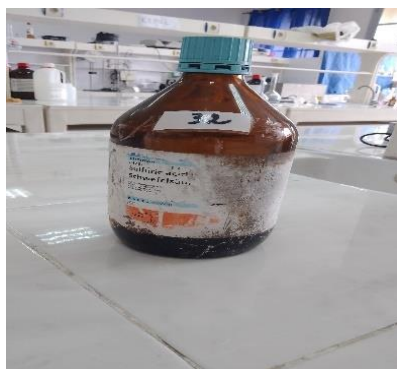
Le matériau étudié est un acier A283 grade C apporté de la société Sonatrach de Hassi Messaoud ; Dont la composition chimique est présentée dans le tableau II.1 :

Tableau II.1 Composition chimique en m% de l'acier A283 grade C

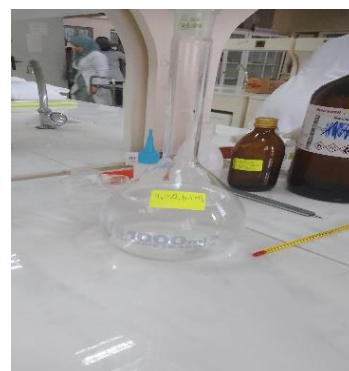
Élément	Fe	Mn	P	C	S
Masse en %	98,58	0,90	0,035	0,24	0.04

II.1.2. Milieu d'étude

La solution 0,5 M d'acide sulfurique est préparée à partir de la solution commerciale d'acide sulfurique (96%) en utilisant de l'eau distillée.



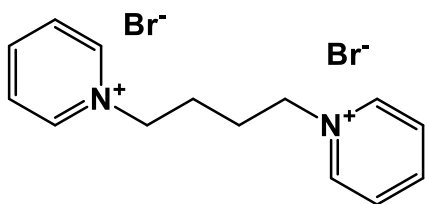
Acide sulfurique (96%)



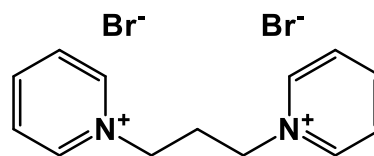
Acide sulfurique (0.5M)

II.1.3. Les inhibiteurs

Les deux sels organiques utilisés dans cette étude ont été synthétisés à l'unité de recherche CHEMS de l'université de Constantine 1. Leurs structures moléculaires sont présentées dans la figure II.1



Bisbromure de N,N'-(butan-1,4-diyl)bispyridinium



Bisbromure de N,N'-(propan-1,2-diyl)Bispyridinium

Figure II.1 : structure moléculaire des sels organiques utilisés dans cette étude.

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

- La synthèse de ces composés est peu coûteuse
- La solubilité des composés dans le milieu corrosif.
- Les deux sels possèdent au moins un hétéroatome et des électrons libres, servant de centre actif pour les fixer sur la surface du métal.

L'intervalle des concentrations utilisées pour les deux inhibiteurs est de 10^{-4} - 5.10^{-3} M.

II.1.4. Dispositifs et protocole expérimentaux

II.1.4.1. Mesures gravimétriques :

Cette méthode consiste à immerger des échantillons dans le milieu corrosif, sans et avec addition de différentes concentrations des inhibiteurs pendant une durée de 2 heures à une température fixée à 25°C et à mesurer la différence de masse des échantillons.

Préparation des échantillons

Les étapes sont préparées comme suit :

- les échantillons sont coupés à l'aide d'une tronçonneuse sous forme cubique de surface entre 4 et 7 cm².
- Polissage, les échantillons d'acier subissent un polissage au papier abrasif Sic de granulométrie décroissante (du grain 220 ; 400 ; 600 ; 1200 et 2000).
- Mesurer la surface des échantillons au moyen d'un pied à coulisse
- Les échantillons sont ensuite rincés à l'eau distillée, dégraissés par l'éthanol et séchés.

Protocole

Une fois la préparation de la surface est terminée, l'échantillon est pesé avec une balance analytique, fixé sur un fil support inerte, puis immergé dans la solution. Un bain thermostaté a été utilisé pour maintenir la température de celui-ci constante. Lorsque la durée d'exposition est achevée (2 h), l'échantillon est retiré de la solution et nettoyé avec du méthanol et de l'eau distillée. Après lavage et séchage l'échantillon est repesé et on note sa nouvelle masse.



Figure II.2 : Dispositif expérimental utilisé lors des mesures gravimétriques

II.1.4.2. Mesures électrochimiques

L'étude électrochimique a été réalisée à l'aide d'une chaîne électrochimique constituée de :

- Un potentiostat/Solartron de référence 1287.
- Un potentiostat/galvanostat /ZRA Gamery Instruments (Référence 3000), piloté par un logiciel d'analyse Gamry Framework.
- Une unité de traitement informatique constituée d'un micro-ordinateur avec un logiciel de calcul.
- Une cellule électrochimique en verre pyrex à trois électrodes thermostatée et à double paroi
- L'électrode de platine (électrode auxiliaire) leur rôle est d'assurer le passage du courant électrique dans la cellule électrochimique.
- Electrode de référence (ER): est une électrode au calomel saturée (ECS), constituée par le système $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$. ($E = 241 \text{ mV}/\text{ENH}$ à 25°C).
- L'acier A283 grade C comme électrode de travail (WE). Cette dernière se présente sous la forme d'un rectangle où seule une partie active de surface $S = 0.18 \text{ cm}^2$ est exposée à la solution qu'elle est restée précisément fixé, le reste étant recouvert par la résine.

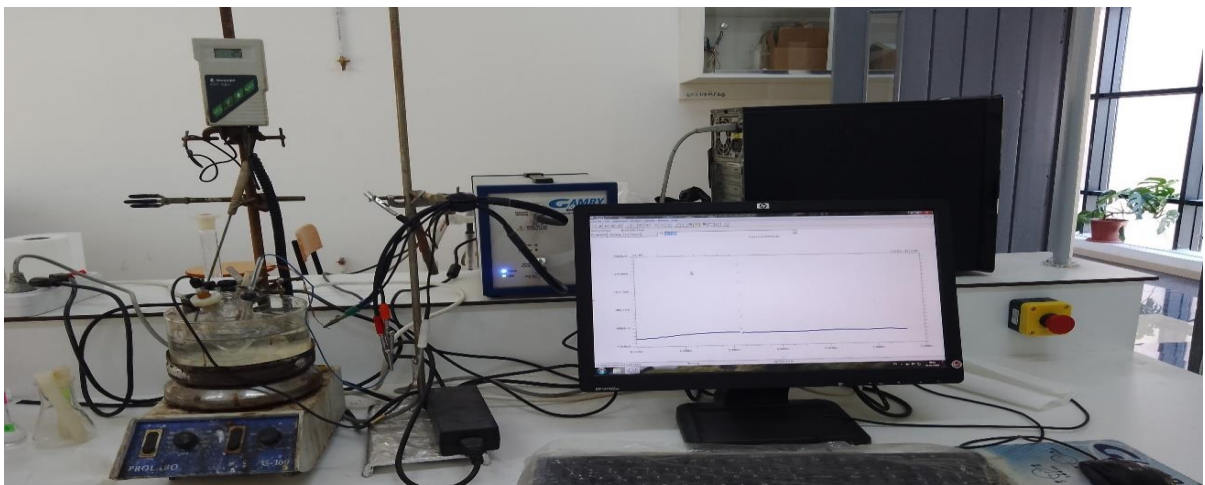
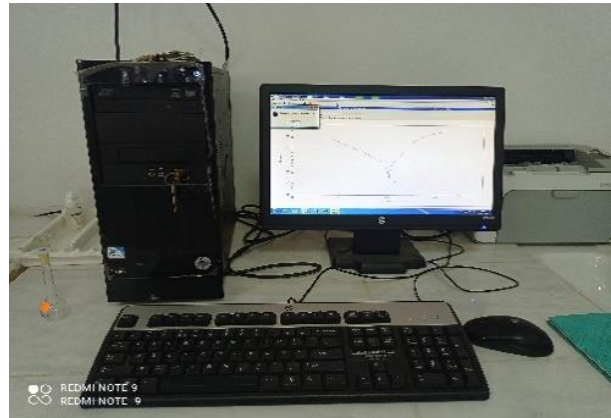


Figure II.3 : Dispositif expérimental utilisé lors des mesures électrochimiques.

Elaboration de l'électrode de travail

L'échantillon d'acier A283 grade C, coupé à l'aide d'une tronçonneuse sous une forme hexagonale de surface 0,18 cm² a été par la suite soudé à un fil conducteur puis enrobé dans une résine thermodurcissable. L'enrobage est réalisé dans un moule en plastique.

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 au papier abrasif de granulométrie de plus en plus fine (SiC400, 600, 1200 et 2000), suivi d'un dégraissage au méthanol, rinçage à l'eau distillée puis d'un séchage, puis immergé rapidement dans la solution.

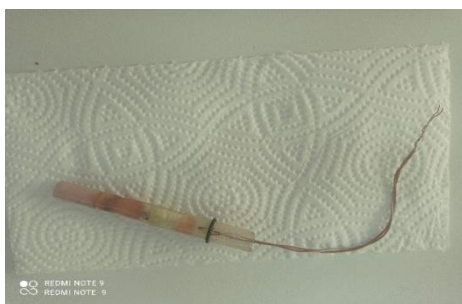


Figure II.4 : Electrode de travail

Protocole des mesures électrochimiques

Les courbes de polarisation sont tracées à l'aide d'un potentiostat/Solartron de référence 1287, piloté par un logiciel d'analyse. 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 (30 minutes).

Les courbes de polarisation sont tracées dans un domaine de potentiel de (-800 mV à 200mV) à une vitesse de balayage de 1mV/s. Ils sont enregistrés en absence et en présence des inhibiteurs à différentes concentrations et en milieu H₂SO₄ 0.5M à 25°C.

Les mesures d'impédance sont effectuées, après 30 minutes d'immersion en milieu H₂SO₄ 0,5M à 25°C. L'amplitude de la tension sinusoïdale appliquée au potentiel de polarisation est de 10 mV crête à crête, à des fréquences comprises entre 100 kHz et 0,01Hz. Les mesures déterminées au potentiel de corrosion sont automatiquement traitées grâce au logiciel ZRA.

Chapitre III :

Résultats et discussion

Le présent chapitre montre les résultats obtenus de l'étude de l'effet de deux bromures d'ammonium quaternaire di cationiques sur la corrosion de l'acier A283 grade C 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, la spectroscopie d'impédance électrochimique). L'influence de la concentration et température sur les propriétés inhibitrices de deux composés ont été étudiées. En outre, des paramètres thermodynamiques ont été déterminés pour expliquer le mécanisme d'inhibition et les interactions métal-inhibiteur.

III.1. Effet de la concentration des inhibiteurs

III.1.1. Etude gravimétrique

Afin de déterminer l'influence de la concentration des deux sels organiques sur la tenue de la corrosion de l'acier A283 grade C, des mesures gravimétriques de l'acier A283 grade C en milieu H_2SO_4 (0,5M) en l'absence et en présence de différentes concentrations en inhibiteurs ont été effectués. La durée d'immersion a été de 2h à une température de 25°C.

Les résultats obtenus (V , θ , EI (%)) à partir de ces mesures sont regroupés dans le tableau III.1

L'efficacité inhibitrice (EI%) et le taux de recouvrement sont calculés par les relations suivantes :

$$EI (\%) = \frac{V_{blanc} - V_{inh}}{V_{blanc}} \times 100 \dots \dots \dots III.1$$

$$\theta = \frac{V_{blanc} - V_{inh}}{V_{blanc}} \dots \dots \dots III.2$$

- V_{blanc} : Vitesse de corrosion de l'acier dans H_2SO_4 seul.
- V_{inh} : Vitesse de corrosion de l'acier après l'addition des différentes concentrations des inhibiteurs.

Tableau III.1 vitesse de corrosion (V), taux de recouvrement(θ) et efficacité inhibitrice (EI%) de la corrosion de l'acier 283 grade C dans H₂SO₄ Sans et avec addition des différentes concentrations des inhibiteurs I et II à 25 C°.

Composé	C (M)	V (g.m ² .h ⁻¹)	E (%)	θ
Blanc	0,5	26,27	-	-
	1x10 ⁻⁴	17,94	31,70	0,31
	5X10 ⁻⁴	14,03	46,59	0,46
Inhibiteur I	1 X 10 ⁻³	8,77	66,61	0,66
	5x10 ⁻³	3,59	86,33	0,86
Inhibiteur II	1x10 ⁻⁴	16,22	38,25	0,38
	5x10 ⁻⁴	12,15	53,74	0,53
	1x10 ⁻³	6,70	74,49	0,74
	5x10 ⁻³	2,79	89,37	0,89

L'analyse des résultats du tableau III.1 nous montre clairement que l'ajout des deux composés examinés au milieu corrosif a conduit une diminution de la vitesse de corrosion, cette diminution est fonction de la concentration des inhibiteurs. Ceci est dû à l'augmentation de la quantité adsorbée avec la concentration en inhibiteurs. Ce qui protège efficacement la surface de l'acier du milieu corrosif. En l'absence des inhibiteurs, la vitesse de corrosion atteint 26,27 g.m⁻².h⁻¹ En présence de 5 mM des inhibiteurs, la vitesse de corrosion est réduite à 3,59 et 2,79 g.m⁻².h⁻¹ pour l'inhibiteur I et II, respectivement. À toute concentration d'inhibiteur donnée, la vitesse de corrosion suit l'ordre suivant : V (II) < V (I) ce qui indique que l'inhibiteur II présente la meilleure performance inhibitrice.

D'autre part, l'efficacité inhibitrice E (%) augmente avec l'accroissement de la concentration des inhibiteurs et atteint une valeur maximale de 86.33%, pour l'inhibiteur I et 89,37% pour l'inhibiteur II, ce qui indique que ces composés agissent comme de bons inhibiteurs de corrosion pour l'acier dans l'acide sulfurique 0,5 M.

III.1.2. Etude électrochimique

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

Il est important d'atteindre un état stationnaire ((OCP = constant) avant d'effectuer les mesures de polarisation potentiodynamique et d'impédance électrochimique.

La figure III.1 présente la variation du potentiel de circuit ouvert en fonction du temps (t) d'exposition en absence et en présence de 5×10^{-3} M des inhibiteurs.

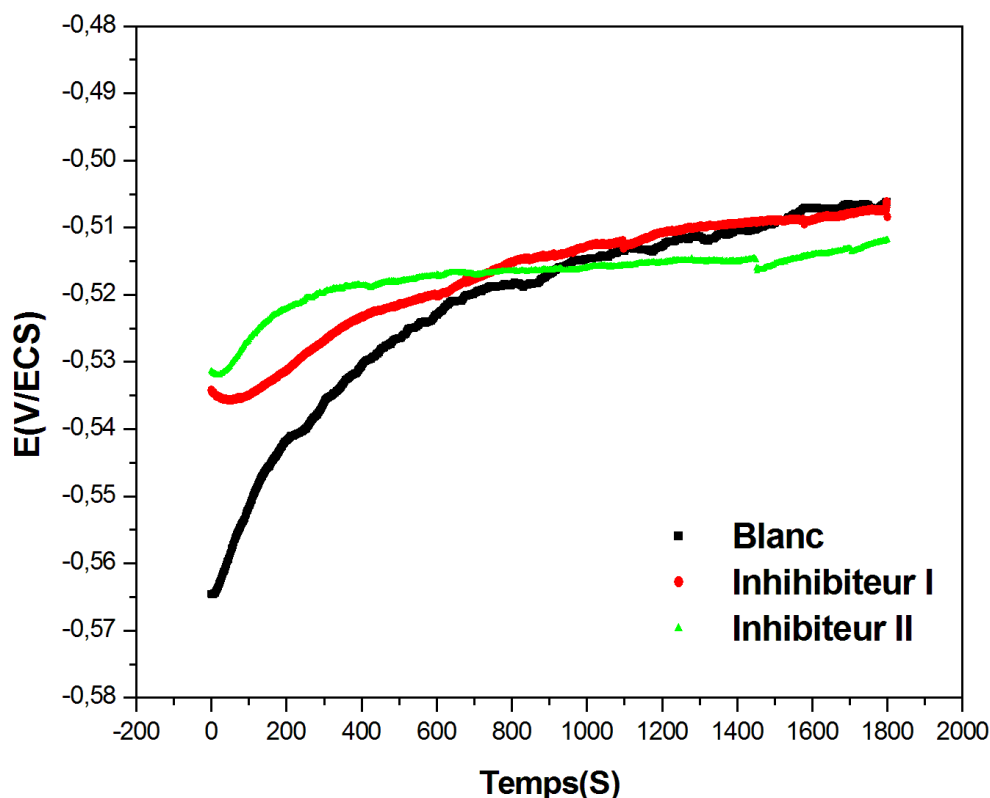


Figure III.1 : Courbes potentiostatiques $E=f(t)$ dans H_2SO_4 Sans et avec addition de 5×10^{-3} M des inhibiteurs I et II à 25 °C.

D'après la figure III.1, on constate que : En absence des inhibiteurs, l'OCP au début était de 0,565 (V/ECS), et atteint une valeur constante (0,506 V/ECS) environ 1550 s. En présence des inhibiteurs I et II, le potentiel libre se stabilise après environ 1450 s et 1170 s respectivement.

Dans cette étude, les mesures électrochimiques ont été effectuées après 30 minutes d'immersion.

III.1.2.2. Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation de l'acier A283 grade C en milieu H_2SO_4 0.5M en absence et en présence de différentes concentrations des deux inhibiteurs à 25 °C sont présentées dans la figure III.2.

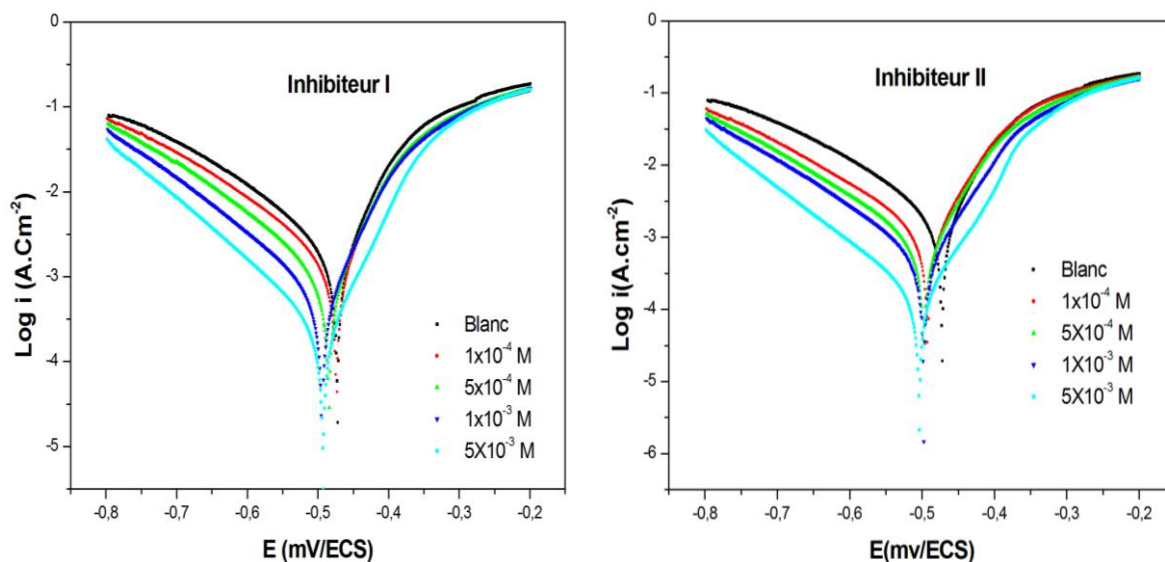


Figure III.2 : courbe de polarisation de l'acier A283 grade C dans H_2SO_4 0,5 M en absence et présence des différentes concentrations des inhibiteurs I et II à 25 °C

La figure III.2 montre clairement que les densités de courant anodique et cathodique diminuent lorsque la concentration des deux composés dans la solution acide augmente de 0 à 5mM. Dans le domaine anodique, l'augmentation de la densité de courant à des surtensions plus élevées peut être le résultat d'une dissolution importante de l'acier, entraînant la désorption des molécules d'inhibiteurs de la surface du métal [1].

De plus on note que, l'augmentation de la concentration des deux inhibiteurs dans le milieu corrosif déplace les courbes de polarisation vers des potentiels cathodiques, et que la forme globale des courbes cathodiques n'est presque modifiée. Ce qui indique que le processus cathodique ne change pas en fonction de la concentration de l'inhibiteur [2].

La détermination précise des paramètres électrochimique par l'extrapolation anodique et cathodique est difficile [3,4], par conséquent, ceux-ci sont déterminés par l'extrapolation cathodique vers le potentiel de corrosion [5,6]. Les valeurs de la densité de courant de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel cathodiques (b_c), l'efficacité d'inhibition $E(\%)$ et le taux de recouvrement θ pour différentes concentrations des inhibiteurs en milieu H_2SO_4 sont reportées dans le tableau III.2.

L'efficacité inhibitrice ($EI\%$) et le taux de recouvrement (θ) sont calculés à partir des relations (3) et (4)

$$E(\%) = \frac{I_{corr(blanc)} - I_{corr(inh)}}{I_{corr}} \times 100 \dots \text{III.3}$$

$$\theta = \frac{I_{corr(blanc)} - I_{corr(inh)}}{I_{corr}} \dots \text{III.4}$$

- $I_{corr(blanc)}$: densité de courant de corrosion de l'acier dans H_2SO_4 seul.
- $I_{corr(inh)}$: Densité de courant de l'acier après l'addition des différentes concentrations des inhibiteurs.

Tableau III.2 Paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier à 25°C dans le milieu H_2SO_4 0.5M en absence et en présence de différentes concentrations des inhibiteurs obtenus par le tracé des courbes de polarisation

Composé	C(M)	$-E_{corr}(mV)$	$I_{corr}(mA.cm^{-2})$	$B_c(mV.dec^{-1})$	EI (%)	θ
Blanc	0.5	472,77	1,84	-153,1	-	-
Inhibiteur I	1×10^{-4}	473,81	1,28	-148,73	30,1	0,30
	5×10^{-4}	485,00	0,94	-146,54	48,71	0,48
	1×10^{-3}	495,15	0,61	-145,00	66,41	0,66
	5×10^{-3}	493,62	0,24	-129,93	86,76	0,86
Inhibiteur II	1×10^{-4}	488,24	1,23	-152,33	36,97	0,36
	5×10^{-4}	497,53	0,81	-153,27	55,85	0,55
	1×10^{-3}	498,63	0,51	-140,75	71,83	0,71
	5×10^{-3}	504,74	0,16	-132,17	90,98	0,90

Les résultats reportés dans le tableau III.2, montrent clairement que l'augmentation de la concentration des deux inhibiteurs diminue la densité du courant de corrosion (i_{corr}) et déplace légèrement le potentiel de corrosion (E_{corr}) dans le sens négatif. La diminution de la densité de courant est attribuée à l'adsorption des molécules d'inhibiteur sur la surface de l'acier, formant une couche protectrice et bloquant les sites actifs de la surface du métal [7,8].

Le plus grand déplacement de la valeur d' E_{corr} est de 20,85 mV pour l'inhibiteur I et de 31,97 mV pour l'inhibiteur II, qui est inférieur à 85mV. Il s'agit donc d'inhibiteurs de type mixte [9,10], indiquent que ces composés ont la capacité de bloquer à la fois les réactions anodiques et cathodiques. Cela signifie que les inhibiteurs étudiés ont un effet significatif sur le retardement de la réaction cathodique de dégagement d'hydrogène et sur l'inhibition de la dissolution anodique de l'acier.

Les valeurs de l'efficacité inhibitrice à différentes concentrations sont en bon accord avec les valeurs obtenues par la méthode de perte de masse.

III.1.2.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Afin d'obtenir plus d'informations sur le processus d'inhibition de la corrosion de l'acier A283 grade C dans l'acide sulfurique 0,5 M, des mesures de la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) ont été effectuées.

Les diagrammes de Nyquist obtenus de l'acier dans l'acide sulfurique 0,5M sans et avec différentes concentrations des inhibiteurs à 25 °C sont représentés sur la figures III.3.

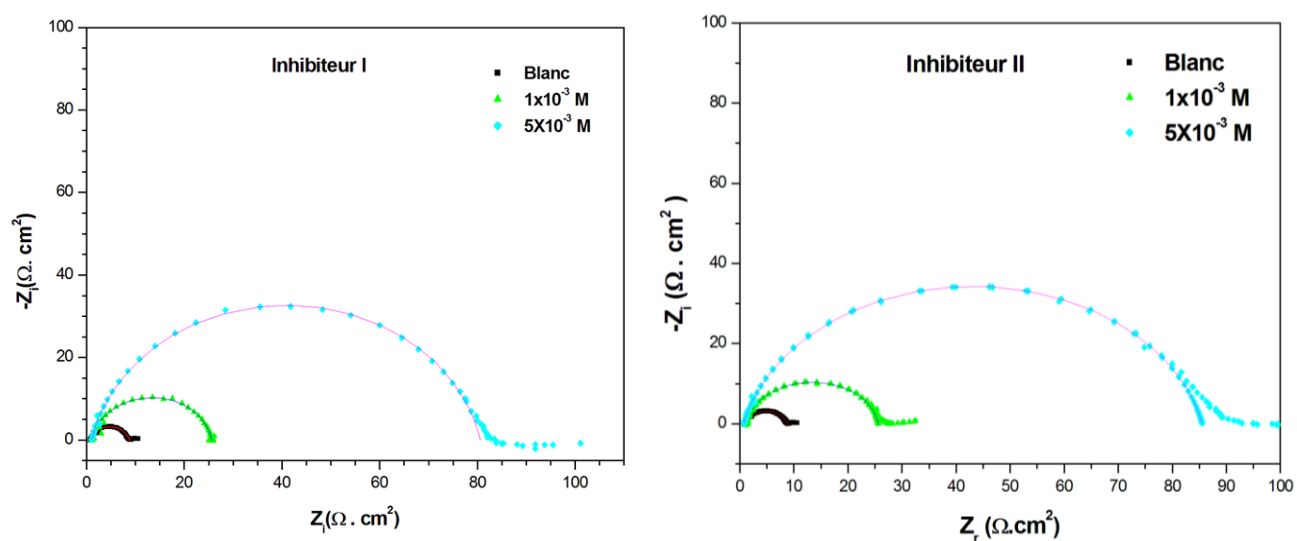


Figure III.3 : Diagrammes de Nyquist de l'acier A283 grade C dans H₂SO₄ 0,5 M en absence et présence des différentes concentrations des inhibiteurs I et II à 25 °C

D'après la figure III.3, il est clair qu'en absence et en présence de différentes concentrations des inhibiteurs, le diagramme de Nyquist présente une boucle capacitive légèrement aplatie, indique que la corrosion de l'acier en l'absence et en présence des inhibiteur I et II est principalement contrôlée par un processus de transfert de charge [11,12]. Ces demi-cercles aplatis sont généralement attribués à différents paramètres tels que l'hétérogénéité de la surface de l'acier ou sa rugosité durant le processus de corrosion, l'adsorption de molécules d'inhibiteurs et de tous les autres types de produits accumulés (molécules d'inhibiteurs, produits de corrosion, etc.) sur la surface de l'acier [13,14].

L'ajout des inhibiteurs à la solution corrosive ne modifie pas la forme des diagrammes de Nyquist. Cependant, le diamètre de la boucle capacitive augmente progressivement avec les concentrations croissantes des inhibiteurs, indiquant l'adsorption des molécules des inhibiteurs et présente un effet barrière qui protégerait efficacement le métal contre les attaques agressives de la solution [15,16].

Les paramètres relatifs aux mesures des impédances électrochimiques de l'acier en milieu H₂SO₄ 0.5M en présence et en absence des inhibiteurs sont simulés par le modèle de circuit équivalent proposé dans la figure III.3, et regroupés dans le tableau III.3.

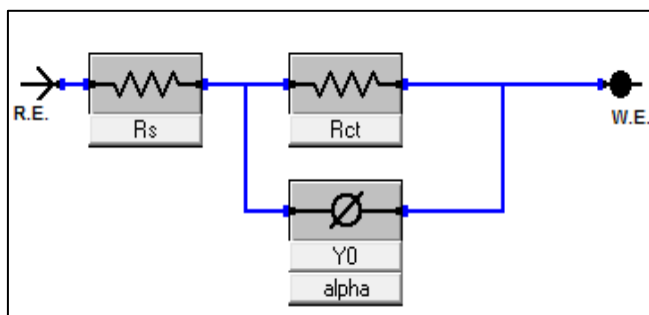


Figure III.4. Circuit électrique équivalent utiliser pour modéliser l'interface métal/solution.

Où R_s est la résistance de la solution, R_{ct} désigne la résistance de transfert de charge, CPE est l'élément à phase constante, n (α) est le facteur de rugosité / hétérogénéité de surface d'électrode.

L'élément de la phase constante CPE a été utilisé à la place du condensateur dans le schéma du circuit afin d'obtenir une meilleure concordance, car l'interface métal/solution ne correspond pas à un vrai condensateur, Il est largement utilisé pour prendre en compte les écarts dus à la rugosité de la surface métallique [17].

L'efficacité d'inhibition est calculée à partir des valeurs de la résistance de transfert de charge R_{ct} selon la relation suivante :

$$EI (\%) = \frac{R_{ct} - R_{ct(0)}}{R_{ct}} \times 100 \dots \dots \dots III. 5$$

Où R_{ct} et $R_{ct(0)}$ sont respectivement les valeurs de la résistance de transfert de charges de l'acier avec et sans addition des inhibiteurs.

La capacité de la double couche C_{dl} pour un circuit comportant un CPE a été calculée en utilisant l'équation suivante [13-14].

$$C_{dl} = (Y_0 \times R_{ct}^{(1-n)})^{1/n} \dots \dots \dots III.6$$

Tableau III.3 Paramètres électrochimiques obtenus par S.I.E de la corrosion de l'acier A283 grade C à 25°C dans le milieu H₂SO₄ 0.5M en absence et en présence de différentes concentrations des inhibiteurs (I et II) à 25 °C.

Composé	C(M)	R _s (Ω.Cm ²)	R _{ct} (Ω.Cm ²)	CPE		C _{dl} (μF.Cm ²)	EI %
				n	Y ₀ x10 ⁶ (s ⁿ /cm ²)		
Blanc	0,5	0,86	8,03	0,84	352,00	115,09	-
Inhibiteur I	1x10 ⁻³	1,12	24,55	0,87	166,90	73,40	67,29
	5x10 ⁻³	1,07	79,50	0,87	120,70	60,28	89,89
Inhibiteur II	1x10 ⁻³	1,15	24,48	0,89	214,70	112,23	67,19
	5x10 ⁻³	0,71	84,58	0,86	135,61	65,52	90,50

Les résultats du tableau III.3 montrent que, lorsque les concentrations des inhibiteurs augmentent, les valeurs R_{ct} augmentent et les valeurs C_{dl} calculées diminuent.

Cette diminution de C_{dl} résulte d'une diminution du constant diélectrique local et/ou d'une augmentation de l'épaisseur de la double couche, ce qui suggère que ces composés inhibent la corrosion de l'acier par adsorption à l'interface acier/acide [18]. Il est bien connu que la capacité est inversement proportionnelle à l'épaisseur de la double couche [19]. Une faible capacité peut être obtenue si les molécules d'eau à l'interface de l'électrode sont largement remplacées par des molécules d'inhibiteurs organiques par adsorption [19]. L'épaisseur de cette couche protectrice augmente avec la concentration de l'inhibiteur. Cette tendance est conforme au modèle de Helmholtz, donné par l'équation suivante :

$$C_{dl} = \frac{\epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot S}{d} \dots\dots\dots \text{III.7}$$

Où d est l'épaisseur du dépôt, S est la surface de l'électrode, ε₀ est la permittivité du milieu et ε est le constant diélectrique.

III.2. Isotherme d'adsorption :

Le processus d'inhibition de la corrosion dans les milieux acide est basé sur l'adsorption des molécules de l'inhibiteur sur la surface du métal. Il est essentiel de connaître le mode d'adsorption et l'isotherme d'adsorption qui correspondent aux résultats expérimentaux.

Les isothermes d'adsorption les plus fréquemment utilisés sont Langmuir, Temkin et Frumkin, (les équations I.1 , I.2 , I.3).

Afin de déterminer le type d'adsorption des deux inhibiteurs, les isothermes de Langmuir, Temkin et Frumkin ont été testés. Les figures III.8, III.9 et III.10 représentent, les isothermes d'adsorption tracées pour la température de 25°C à partir des valeurs de θ obtenus par les mesures gravimétriques.

Les coefficients de corrélation (R^2) ont été utilisés pour choisir l'isotherme la plus représentative (Tableau III.4).

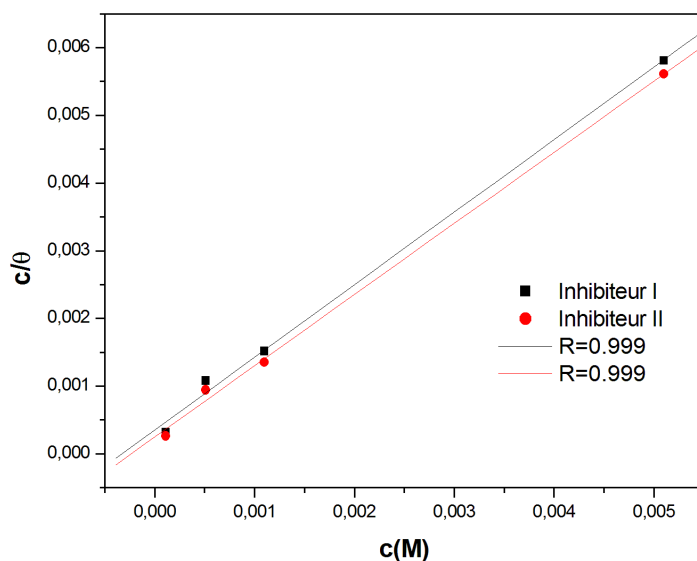


Figure III.5 : Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans H_2SO_4 0,5M en présence des inhibiteurs I et II à 25 °C.

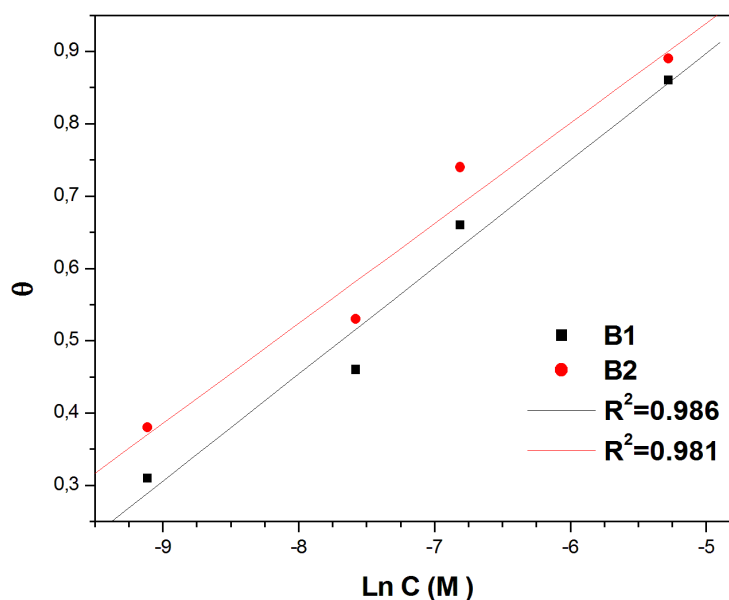


Figure.III.6: Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier dans H_2SO_4 0,5M en présence des inhibiteurs I et II à 25 °C.

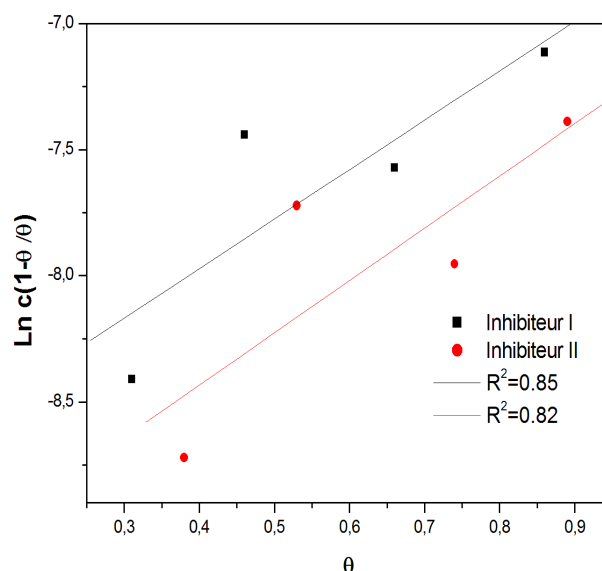


Figure III.7 : Isotherme d’adsorption de Frumkin de l’acier dans H₂SO₄ 0,5M en présence des inhibiteurs I et II à 25 °C.

Tableau III 4. Coefficients de corrélation (R^2) pour les différentes isothermes

Isotherme d’adsorption	Inhibiteur 1	Inhibiteur 2
	R^2	R^2
Langmuir	0,99	0,99
Temkin	0,98	0,98
Frumkin	0,85	0,82

D’après les valeurs des coefficients de corrélation (R^2) de différents isothermes (**Tableau III.4**), l’isotherme de Langmuir était la meilleure description du comportement d’adsorption (R^2 le plus proches de 1 ,> 0,999) ce qui indique que l’adsorption du Inhibiteur I et II sur La surface de l’acier en milieu H₂SO₄ 0,5M obéit au modèle de Langmuir. La constante d’équilibre du processus d’adsorption (K_{ads}) est obtenue à partir de l’inverse de la valeur de l’intersection de la droite avec l’axe des abscisses.

La constante d’équilibre est liée à l’énergie libre standard d’adsorption, ΔG_{ads} , selon la formule suivante :

$$\Delta G_{ads} = - RT \ln (C \cdot K_{ads}) \dots\dots\dots (III.11)$$

Où, R est la constante de gaz parfait (8.314 J. mol⁻¹. K⁻¹), T est la température absolue, et la valeur C est la concentration d’eau en solution exprimée en mol .L⁻¹.

Les données thermodynamiques d’adsorption (k_{ads} , ΔG_{ads}) obtenues pour ces inhibiteurs sont données dans le tableau III.5.

Tableau III.5: les valeurs de K_{ads} et ΔG_{ads}° pour les deux inhibiteurs à 25°C.

Inhibiteurs	K_{ads}	$-\Delta G_{ads}^{\circ}$ (KJ. mol ⁻¹)
Inhibiteur I	$3,01 \times 10^3$	29,80
Inhibiteur II	$3,67 \times 10^3$	30,29

Les valeurs de l'énergie libre standard d'adsorption étaient de -29,80 et -30,29 kJ.mol⁻¹ pour les inhibiteurs I et II, respectivement. Ces valeurs négatives de ΔG_{ads}° indique la spontanéité du processus d'adsorption.

Généralement, les valeurs absolues de ΔG_{ads}° , voisines de -20 kJ /mol ou inférieures, sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé (adsorption physique), alors que celles proches de -40 kJ. Mol⁻¹ ou supérieures impliquent un transfert de charges entre les molécules organiques et la surface métallique (chimisorption) [20,21].

Les valeurs de ΔG° ads calculées sont entre -20KJ mol⁻¹ et - 40KJ mol⁻¹ montrant que l'interaction de ces inhibiteurs sur la surface de l'acier se fait par adsorption chimique et physique.

Comme la charge superficielle de l'acier au potentiel de corrosion E_{cor} dans l'acide sulfurique est positive, Les anions Br⁻ seront les premiers adsorbés à l'interface électrode/solution par attraction électrostatique et créeront un excès de charge négative sur la surface de l'acier, faciliteront l'adsorption de cations d'ammonium quaternaire chargés positivement [22]. Par conséquent, les cations ammoniums quaternaire seront adsorbés électrostatiquement sur la surface de l'électrode recouverte d'anions bromure adsorbés (adsorption physique). En outre, l'adsorption des molécules des deux inhibiteurs sur la surface de l'acier peut se faire par l'intermédiaire des liaisons donneur-accepteur entre les électrons π du pyridinium et l'orbitale d vide de l'atome de Fe de fer (adsorption physique) [23].

III.3 Effet de la température

La température peut modifier le comportement d'un métal dans un milieu corrosif. Afin d'étudier l'effet de la température sur l'efficacité inhibitrice de l'acier A283 grade C dans l'acide sulfurique 0,5 M, des mesures gravimétriques ont été réalisées entre 25 et 55 °C, en absence et en présence de 5×10^{-3} M des inhibiteurs. Les valeurs des vitesses de corrosion (V_{corr}) et de l'efficacité inhibitrice (EI) obtenues en fonction de la température dans H₂SO₄ sans et avec addition de 5×10^{-3} des sels organiques, sont données dans le tableau III.6 :

Tableau III.6 : Vitesses de corrosion et efficacité inhibitrice de l'acier A283 grade C dans H₂SO₄ 0,5 M sans et avec addition de 5x10⁻³M des inhibiteurs I et II à différentes températures.

Composé	Blanc	Inhibiteur I	Inhibiteur II		
Température	V (g.m ⁻² .h ⁻¹)	V (g.m ⁻² .h ⁻¹)	EI (%)	V (g.m ⁻² .h ⁻¹)	EI (%)
298	26,27	3,59	86,33	2,79	89,37
308	53,4	7,78	85,43	9,51	82,19
318	89,6	20,37	77,26	22,4	75,00
328	131,1	45,91	64,98	39,1	70,17

Les résultats obtenus révèlent que, la vitesse de la corrosion augmente lorsque la température augmente et l'efficacité inhibitrice diminue avec la température, ce qui indique que ces inhibiteurs sont moins efficaces à des températures plus élevées allant jusqu' à 55 °C, suggère que les interactions des molécules des inhibiteurs avec la surface de l'acier sont de nature plus physique que chimique.

Certaines informations sur le processus d'inhibition peuvent être obtenues en comparant les paramètres thermodynamiques d'activation (E_a, ΔH_a, ΔS_a), calculés en présence de l'inhibiteur, à celle obtenue en l'absence de l'inhibiteur. Afin de calculer ces paramètres, l'équation d'Arrhenius (12) et l'équation de l'état de transition (13) ont été utilisées [24] :

$$\ln v = -\frac{E_a}{RT} + \ln k \dots \dots \dots \text{III. (12)}$$

$$\ln \frac{v}{T} = \ln \frac{R}{Nh} + \frac{\Delta S_a^\circ}{R} - \frac{\Delta H_a^\circ}{RT} \dots \dots \dots \text{III. (13)}$$

Où :

V_{corr} : la vitesse de corrosion (g.m⁻².h⁻¹ .k⁻¹) constante d'Arrhenius ; E_a : l'énergie d'activation (kJ/mol) ; R : la constante des gaz parfaits (KJ/mol) ; T : la température(K) ; h: Constante de Planck ; N: Nombre d'Avogadro ; ΔH_a[°]: Enthalpie d'activation ; ΔS_a[°]: Entropie d'activation

Le tracer des diagrammes d'Arrhenius (ln(v) en fonction de (1/T) et ln (v/T) en fonction de (1/T) de l'acier en milieu H₂SO₄ 0.5 M en absence et en présence de 5.10⁻³ M des inhibiteurs permet de calculer l'énergie d'activation, l'enthalpie et l'entropie d'activation.

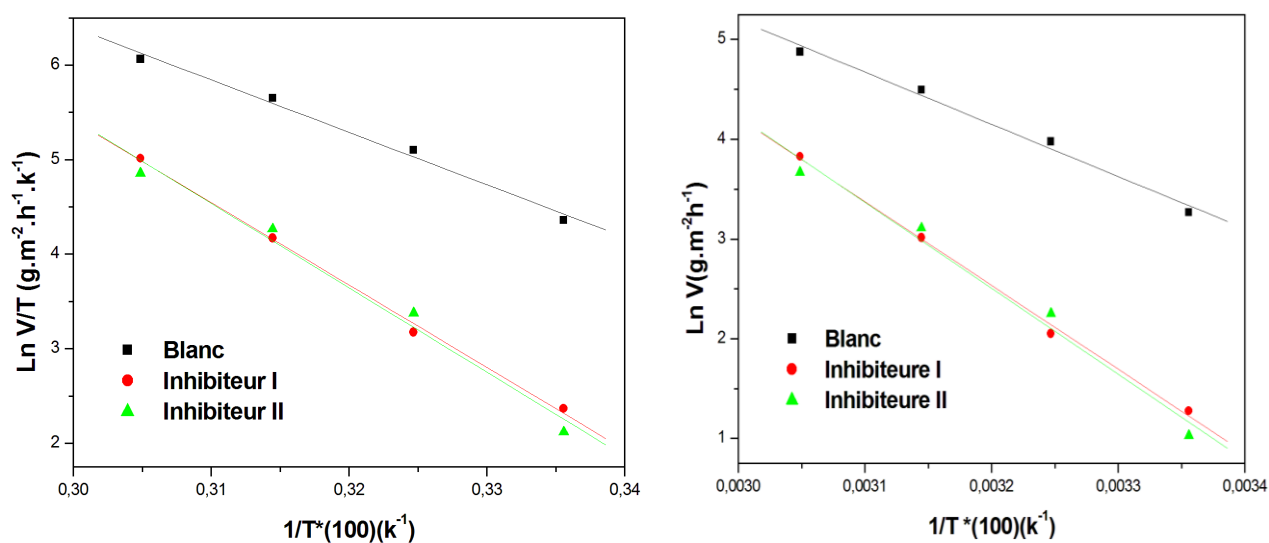


Figure III. 8 : variation du $\text{Ln } V = f(1/T)$ et (V/T) en fonction de l'inverse de la température

Tous les coefficients de régression linéaire sont proches de 1 (tableau III.7) ce qui indique que la corrosion de l'acier dans l'acide sulfurique 0,5 M peut être décrite à l'aide du modèle cinétique d'Arrhenius. Les valeurs des énergies d'activation, des enthalpies ΔH_a° et des entropies ΔS_a sont données dans le tableau III.7

Tableau III.7 : Paramètres d'activation (E_a , ΔH_a° et ΔS_a°) du processus de corrosion de l'acier A283 grade C dans H_2SO_4 0,5M en absence et en présence de $5 \cdot 10^{-3}$ M des inhibiteurs.

Composé	R^2	E_a (KJ. mol)	ΔH_a° (KJ.mol)	ΔS_a° (KJ.mol)
Blanc	0,994	43,60	41,00	-79,58
Inhibiteur I	0,998	69,85	67,25	-9,02
Inhibiteur II	0,990	71,62	69,03	-3,58

D'après les résultats obtenus, nous constatons que l'énergie d'activation (E_a) en présence des inhibiteurs est supérieure à celle de la solution corrosive seule, ce qui indique que la barrière énergétique de la réaction de corrosion augmente avec l'ajout des inhibiteurs. Les signes positifs des enthalpies (ΔH_a) reflètent la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier. L'entropie d'activation ΔS_a en absence et en présence des inhibiteurs est importante et négative impliquant 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. [25,26].

Références bibliographiques

- [1] E. Bayol, K. Kayakirilmaz, M. Erbil, Mater. Chem. Phys. 104 (2007) 74.
- [2]. Keleş H., Akça, S. Arab. J. Chem, (2015).
- [3] H.J. Flitt, D.P. Schweinsberg, Evaluation of corrosion rate from polarisation curves not exhibiting a Tafel region, Corros. Sci. 47, (2005) 3034-3052.
- [4] F. Mansfeld, Tafel slopes and corrosion rates obtained in the pre-Tafel region of polarization curves, Corros. Sci. 47, (2005) 3178-3186.
- [5] V.S. Reznik, V.D. Akamsin, Yu.P. Khodyrev, R.M. Galiakberov, Yu.Ya. Efremov, L. Tiwari, Mercaptopyrimidines as inhibitors of carbon dioxide corrosion of iron, Corros. Sci. 50, (2008) 392-403.
- [6] P.C. Okafor, Y.G. Zheng, Synergistic inhibition behaviour of methylbenzyl quaternary imidazoline derivative and iodide ions on mild steel in H₂SO₄ solutions, Corros. Sci. 51, (2009) 850-859.
- [7] R. Solmaz, E. Altunbaş, G. Kardas, Adsorption and corrosion inhibition effect of 2-((5-mercapto-1,3,4-thiadiazol-2-ylimino) methyl) phenol Schiff base on mild steel, Mater. Chem. Phys. 125 (2011) 796–801.
- [8] A.O. Yüce, G. Kardas, Adsorption and inhibition effect of 2-thiohydantoin on mild steel corrosion in 0.1 M HCl, Corros. Sci. 58 (2012) 86–94.
- [43] O.L. Riggs, The second anodic current maximum for Type 430 Stainless Steel in 0.1 N H₂SO₄, Corrosion 31 (1975) 413–415
- (9) Y. Ahmed Musa, H. Abdul Amir, Kadhum Abu Bakar Mohamad, Mohd Sobri Takriff, Corrosion, Sci.52 (2010) 3331-3340.
- [10] A. Doner, R. Solmaz, Muzaffer, O., Gulfeza Kardas, Corros Sci. 53 (2011) 2902-.2902.
- [11] El Achouri M. Kertit S. Goultaya HM. Et al. Prog Org Coat. (2001) ;43(4):267.
- [12] Chetouani A. Aouniti A. Hammouti B. et al. (2003) ;45(8):1675.
- [13] Solomon MM. Umoren SA. J Adhes Sci Technol. (2015) ; 29(11): 1060.
- [14] Kardas, G. Solmaz, R. Corros Rev. (2006) ;24(3-4):151.
- [15] A. Döner, G. Kardas, N-Aminorhodanine as an effective corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M H₂SO₄, Corros. Sci. 53 (2011) 4223–4232.
- [16] R. Solmaz, E. Altunbaş, G. Kardas, Adsorption and corrosion inhibition effect of 2-((5-mercapto-1,3,4-thiadiazol-2-ylimino) methyl) phenol Schiff base on mild steel, Mater. Chem. Phys. 125 (2011) 796–801.
- [18] M. Lagrenee, B. Mernari, M. Bouanis, M. Traisnel, Corros. Sci. 44 (2002) 573.
- [19] P. Li, J.Y. Lin, K.L. Tan, J.Y. Lee, Electrochim. Acta 42 (1997) 605.

- [20] J. Flis, T. Zakroczymski, J. Electrochem. Soc., 143, (1996) 2458.
- [21] F.M. Donahue, K. Nobe, J. Electrochem. Soc., 112,(1965) 886.
- [22] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, M. Christov, AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives ,Corros.Sci.45,(2003) 33-58
- [23] M.M. Hamza a, S.S. Abd El Rehim a, Magdy A.M. Ibrahim, Inhibition effect of hexadecyl pyridinium bromide on the corrosion behavior of some austenitic stainless steels in H₂SO₄ solutions Arabian Journal of Chemistry, 6, (2013) 413-422.
- [24] G. Achary, H.P. Sachin, Y. Arthoba Naik, T.V. Venkatesha, Mater. Chem. Phys. 107 (2008) 44
- [25] 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) (2009) 35-47.
- [26] 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 (2017) 125-134.

Conclusion générale

Conclusion générale :

Les résultats obtenus nous ont permis de tirer les conclusions suivantes :

- ✓ Les deux composés à base de sels d'ammonium di-quaternaires sont de bons inhibiteurs de la corrosion de l'acier A283 grade C dans l'acide sulfurique 0,5 M.
- ✓ L'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration des inhibiteurs et de la diminution de température.
- ✓ Les deux sels d'ammonium di-quaternaires agissent comme des inhibiteurs de type mixte et l'inhibition est due à l'effet de blocage des sites actifs cathodiques et anodiques.
- ✓ Les diagrammes de Nyquist présentent une seule boucle capacitive, indique que la réaction de corrosion est contrôlée par un processus de transfert de charge. L'ajout des inhibiteurs à la solution de H_2SO_4 0,5M a augmenté les valeurs de R_{ct} tout en réduisant les valeurs de C_{dl} .
- ✓ L'adsorption des deux sels d'ammonium di-quaternaires sur la surface de l'acier dans la solution H_2SO_4 0.5M obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir et se fait via des liaisons électrostatiques et chimiques.
- ✓ L'adsorption des inhibiteurs sur la surface l'acier A283 grade C obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Le processus de dissolution de l'acier est endothermique.
- ✓ Grand accord entre les valeurs de $E(\%)$ calculées par la méthode de perte de masse, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Résumé

Le pouvoir inhibiteur des deux sels organiques sur la corrosion de l'acier A283 grade C dans l'acide sulfurique 0,5 M a été étudié en utilisant la méthode de la perte de poids, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). Il a été constaté que l'efficacité inhibitrice des deux inhibiteurs augmente avec l'augmentation de la concentration des inhibiteurs et diminue avec l'augmentation de la température. Les courbes de polarisation ont montré que ces inhibiteurs sont de type mixte. Leur adsorption sur la surface de l'acier suit l'isotherme de Langmuir et se fait via des liaisons électrostatiques et chimiques.

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

Abstract :

The inhibitive action of two organic salts on corrosion of A283 steel in 0,5M H₂SO₄ Solution has been studied using weight loss measurement, potentiodynamic polarization and Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) techniques. It was found that the inhibition Efficiency of all the three inhibitors increases with increase in concentration of inhibitors and Decreases with increase in temperature. Polarization curves showed that the studied inhibitors are mixed type in nature. Their adsorption on the steel surface follows the Langmuir isotherm and occurs via electrostatic and chemical bonds.

Keywords : Corrosion, Steel. Acid, Polarization curves, inhibitors.

المخلص

تمت دراسة الفعل التثبيطي لمالحين عضويين على تآكل الفولاذ A283 صنف C في محلول حمض الكبريت 0.5 مولي باستخدام طريقة فقدان الوزن منحنيات الاستقطاب ومطيافية الممانعة الكهروكيميائية. أظهرت النتائج المحصل عليها أن فعالية هذه المركبات تزداد مع زيادة تركيزيهما وتنخفض مع زيادة درجة الحرارة. كما بينت منحنيات الاستقطاب أن هذه المثبطات من نوع مختلط. امتزاز هذه المثبطات على سطح الفولاذ يتبع متساوي الحرارة للانغموير ويحدث عبر روابط كهروستاتيكية وكيميائية.

الكلمات المفتاحية : التآكل, الفولاذ, حمض, منحنيات الاستقطاب, المثبطات