

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Université Abou Bekr Belkaid
Tlemcen Algérie



جامعة أبي بكر بلقايد

Faculté des sciences

Département de Chimie

Laboratoire de Chimie Analytique et d'Electrochimie
et
Spectrochimie et Pharmacologie Structurale

Mémoire de Master en Chimie

Option : chimie physique et analytique

Sur le thème :

Contribution à l'étude de l'inhibition de corrosion d'un acier au carbone par des composés organiques en milieu acide agressif

Présenté par :

Larabi Oussama

Soutenu le 21/06/2017

devant le jury :

DAHMANI Benamar

Professeur à l' U.A.B.B - Tlemcen

Président

SELLES Chaouki

M.C.A. à l'U.A.B.B – Tlemcen

Examineur

HAREK Houria

M.C.A. à l'U.A.B.B – Tlemcen

Encadreur

Année universitaire : 2016/2017

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je tiens à remercier madame la Dr Harek Houria pour la confiance qu'elle m'a témoignée en acceptant de diriger ce travail et pour avoir mis à ma disposition les moyens nécessaires pour l'aboutissement de ce projet.

Mes vifs remerciements vont aussi aux membres de jury de ce mémoire ; en l'occurrence son président le Pr DAHMANI Benamar qui a réservé une part de son temps à l'évaluation de ce travail et l'examineur le Dr SELLES Chaouki qui a accepté d'expertiser ce projet.

Que Monsieur le professeur Harek Yahia directeur du laboratoire de chimie analytique et d'électrochimie trouve ici mes plus grands remerciements pour m'avoir accepté dans son laboratoire.

Que tous les enseignants qui ont contribué à ma formation trouvent ici l'expression de mon estime, de ma reconnaissance et de ma gratitude.

Un merci spécial est adressé à tous les camarades de ma promotion.

Enfin, j'adresse mes plus sincères remerciements à ma famille : Mes parents, mon frère, ma petite sœur et tous mes proches et amis, qui m'ont soutenu et encouragé tout au long de la réalisation de ce mémoire.

Tableau III-1 : grandeurs électrochimiques et taux d'inhibitions (EI%) de la corrosion de l'acier doux dans H ₂ SO ₄ 0,5M sans et avec addition de HBABA à différentes concentrations.	25
Tableau III-2 : grandeurs électrochimiques et taux d'inhibitions (EI%) de la corrosion de l'acier doux dans H ₂ SO ₄ 0,5M sans et avec addition de NBABA à différentes concentrations.	26
Tableau III-3 : grandeurs électrochimiques et taux d'inhibitions (EI%) de la corrosion de l'acier doux dans H ₂ SO ₄ 0,5M sans et avec addition de (E) NBABA à différentes concentrations.	28
Tableau. III.4. effet de la température sur les grandeurs électrochimiques et le pourcentage d'inhibition de l'acier dans H ₂ SO ₄ 0,5M seul et en présence de l'inhibiteur à 10 ⁻³ M.	32
Tableau. III.5. Energie d'activation Ea, pour l'acier doux dans H ₂ SO ₄ 0,5 M sans et avec ajout de l'inhibiteur à 10 ⁻³ M.	35

Figure I. 1: Amorçage (a) et propagation (b) d'une piqûre.	04
Figure I. 2: Représentation schématique d'une pile de corrosion.	04
Figure I. 3: Les différentes étapes lors de la dissolution d'un métal en milieu liquide.	10
Figure I.4: Formation des couches barrières cathodiques (A) et anodiques (B) en milieu acide	11
Figure I.5: Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.	12
Figure I.6 : schéma de principe d'un montage à trois électrodes	16
Figure I.7 : courbes intensité-potentiel et E-log i relatives au métal M dans une solution contenant Red/Ox	16
Figure I.8 : Domaine de Tafel	17
Figure II.1. 2-[(2-Hydroxybenzylidene)amino]benzoic acid	20
Figure II.2. 4-[(4-Nitrobenzylidene)amino]benzoic acid	20
Figure II.3. 2-[(E)-(4-Nitrobenzylidene)amino]benzoic acid	20
Figure II.4 : Dispositif expérimental des mesures électrochimiques.	22
Figure III.1 : Courbes de polarisation de l'acier doux dans H ₂ SO ₄ 0,5 M, obtenues à 30°C sans et avec addition de l'inhibiteur HBABA à des concentrations différentes.	23
Figure III.2 : Courbes de polarisation de l'acier doux dans H ₂ SO ₄ 0,5 M, obtenues à 30°C sans et avec addition de NBABA à des concentrations allant de 10 ⁻⁵ à 10 ⁻³ M....	26
Figure III.3 : Courbes de polarisation de l'acier doux dans H ₂ SO ₄ 0,5 M, obtenues à 30°C sans et avec addition de l'inhibiteur (E) NBABA à des concentrations Différentes.	27
Figure. III. 4. Influence de la température sur les courbes logI=f(E) de l'acier en milieu H ₂ SO ₄ 0,5M.	29
Figure. III. 5. Influence de la température sur les courbes logI=f(E) de l'acier en milieu H ₂ SO ₄ 0,5M en présence de HBABA10 ⁻³ M.	30
Figure. III. 6. Influence de la température sur les courbes logI=f(E)	30

de l'acier en milieu H_2SO_4 0,5M en présence de NBABA 10^{-3} M	
Figure III. 7. Influence de la température sur les courbes $\log I=f(E)$ de l'acier en milieu H_2SO_4 0,5M en présence de (E) NBABA 10^{-3} M.	31
Figure III.8. Droite d'Arrhenius de l'acier doux dans 0,5M de H_2SO_4	33
Figure III.9. Droite d'Arrhenius de l'acier doux dans 0,5M de H_2SO_4 + 10^{-3} M HBABA	33
Figure III.10. Droite d'Arrhenius de l'acier doux dans 0,5M de H_2SO_4 + 10^{-3} M NBABA	34
Figure III.11. Droite d'Arrhenius de l'acier doux dans 0,5M de H_2SO_4 + 10^{-3} M NBABA	34
Figure III.12. Modèle de l'isotherme de l'adsorption de Langmuir de l'acier doux dans H_2SO_4 0,5M à différentes concentrations en HBABA	37

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I : Mise au point générale sur les inhibiteur de corrosion	3
I. Introduction :.....	3
I.1. Différentes formes de la corrosion :	3
I.2. Lutte contre la corrosion :	5
I.2.1. La protection électrochimique :.....	6
I.2.2. Revêtement :	6
I.3 Généralités sur l'utilisation des inhibiteurs de corrosion	7
I.3.1 Historique :	7
I.3.2 Définition :	7
I.3.3 Conditions d'utilisations et propriétés :	8
I.4 Les classes d'inhibiteurs :	8
I.4.1 Classement selon la nature de l'inhibiteur :	9
I.4.2 Classement selon le mécanisme d'action :.....	10
I.4.3 Classement selon le domaine d'application	12
I.5. Types d'adsorption :	13
I.6. Influence de la concentration sur l'effet inhibiteur :	14
I.7. Méthodes d'étude de la corrosion :.....	15
I.7.1. Méthodes électrochimiques :.....	15
Chapitre II : Matériel et méthodes.....	19
II.1. Matériel et milieu d'étude :.....	19
II.1.1 Matériau :	19
II.1.2. Milieu d'étude :	20
II.1.3. Les inhibiteurs :.....	20
II.2. Mesures électrochimiques :	21
Chapitre III : Résultats et discussion	23
III.1. Influence de la concentration de l'inhibiteur HBABA :	23
III.2. Influence de la concentration de l'inhibiteur NBABA :	26
III.3. Influence de la concentration de l'inhibiteur (E)NBABA:	27
III.4. Effet de la température :	28

III.4.1. Introduction :.....	28
III.5. Isotherme d'adsorption :.....	35
Conclusion	39
Références bibliographiques.....	40

Introduction générale

Les solutions acides sont très employées dans l'industrie, notamment dans le décapage, l'élimination de couches superficielles indésirables se trouvant sur les surfaces métalliques et dans de nombreux procédés de synthèse industrielle. A cause du caractère agressif des solutions acides, l'emploi des inhibiteurs de corrosion des métaux et alliages est devenue incontournable. Toutefois, les méthodes auxquelles on fait appel pour inhiber la corrosion doivent tenir compte des paramètres particuliers du système. Le choix d'un inhibiteur est fonction de la nature de l'acide de sa quantité, de la température de la solution, de la présence de substances dissoutes et aussi et surtout du type de substrats métalliques. Pour supprimer les dépôts indésirables, les pièces en métal sont plongées dans des bains acides où l'attaque acide engendre le passage en solution de ces dépôts mais aussi partiellement celle du métal à partir de la surface. Afin de réduire la consommation du métal et de l'acide, des inhibiteurs de corrosion doivent être ajoutés au bain de nettoyage. Dans ce contexte l'acide chlorhydrique est le plus employé. Il est de plus en plus remplacé par l'acide sulfurique. On fait usage d'autres acides tels que l'acide nitrique, l'acide perchlorique etc ... seulement pour des applications ciblées.

Le présent travail se veut une contribution dans le domaine de lutte contre la corrosion et propose d'étudier l'effet de l'acide sulfurique sur un acier doux en présence et en absence d'inhibiteurs de corrosion. Ces composés doivent satisfaire à un certain nombre de critères : ils doivent stopper la corrosion du métal, tout en maintenant l'action de l'acide sur les impuretés indésirables, être efficaces à faibles teneurs et présenter une toxicité faible de préférence nulle. La structure moléculaire de ces inhibiteurs joue un rôle très important dans le processus de l'inhibition. Afin d'étudier l'effet de la structure des inhibiteurs organiques sur le phénomène d'inhibition de corrosion, notre choix s'est porté sur trois hydrazones à savoir le 2-[(2-Hydroxybenzylidene)amino]benzoic acid et le 4-[(4-Nitrobenzylidene) amino] benzoic acid et le 2-[(E)-(4-Nitrobenzylidene)amino]benzoic acid, le substrat étant un acier doux et le milieu agressif une solution d'acide sulfurique 0,5M.

Le mémoire est scindé en trois chapitres :

Le chapitre 1 est une mise au point générale sur les inhibiteurs de corrosion.

Le chapitre 2 présente les dispositifs expérimentaux, le milieu d'étude et le matériau utilisé.

Le chapitre 3 fait état des résultats et discussion relatifs à l'action des inhibiteurs testés sur la corrosion de l'acier doux en milieu H_2SO_4 0,5M. L'influence de la concentration des inhibiteurs et de la température a été effectuée. Quelques grandeurs cinétiques et thermodynamiques y ont été déduites.

Notre travail est couronné par une conclusion qui présente les principaux résultats trouvés ainsi que les perspectives d'avenir.

Chapitre I : Mise au point générale sur les inhibiteur de corrosion

I. Introduction :

La corrosion métallique est un phénomène de dégradation spontanée d'un matériau dans un environnement.[1]

On observe différent types de corrosion : sèche, atmosphérique, sous contrainte, humide, biocorrosion,...

On se limite à la corrosion métallique en solution. Elle se traduit simultanément par réaction d'oxydation du métal et une réaction de réduction de l'agent corrosif ou oxydant.

Le phénomène de corrosion est essentiellement un phénomène électrochimique.

D'autre part la corrosion est importante d'un point de vue économique (le coût de la corrosion s'élève à environ 4% du PNB) et environnemental (dispersion des ions métalliques dans l'environnement).

I.1. Différentes formes de la corrosion :

a. Corrosion uniforme ou généralisée :

La corrosion uniforme ou généralisée se manifeste avec la même vitesse en tous les points du métal entraînant une diminution régulière de l'épaisseur de celui-ci ou simplement un changement de coloration (ternissement).

b. Corrosion localisée (par piqûres) :

Dans certaines conditions d'environnement, les métaux et alliages protégés par un film passif peuvent subir une attaque par piqûration, lorsqu'il se produit une rupture localisée du film. Ces piqûres se localisent en certains points de la surface métallique, elles se développent de façon insidieuse et s'auto propagent : au fond de la cavité créée, l'hydrolyse des ions métalliques dissous entraîne une augmentation du degré d'acidité, ce qui entretient le phénomène de corrosion.

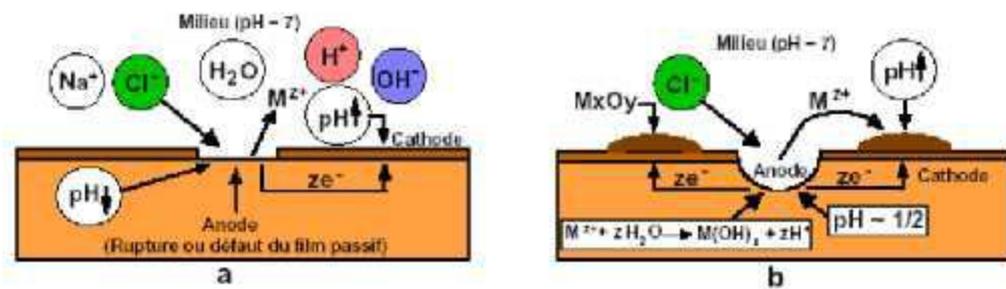


Figure I. 1: Amorçage (a) et propagation (b) d'une piqûre.

c. La corrosion galvanique :

Elle est le résultat de la formation de micro-piles où l'on distingue des zones anodiques (attaque du métal) et des zones cathodiques (réduction de l'agent corrosif). Ceci est dû à la présence d'hétérogénéités soit au niveau du métal ou alliage soit au niveau du milieu agressif.

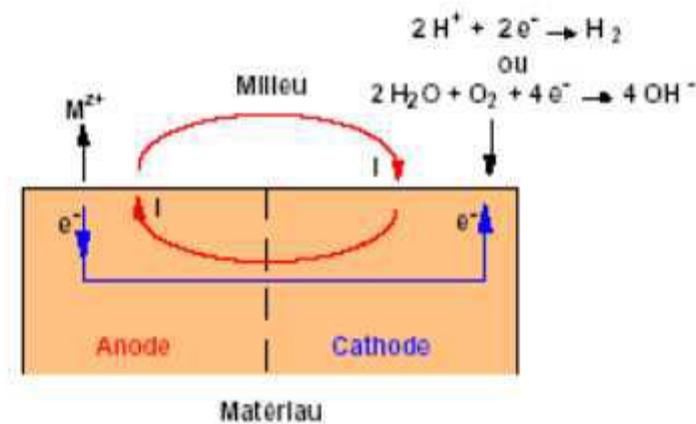


Figure I. 2: Représentation schématique d'une pile de corrosion.

d. La corrosion intergranulaire :

Elle se manifeste aux joints intergranulaires. Elle est due en général à la précipitation d'une phase ou à la formation préférentielle d'un produit de corrosion aux joints de grains.

e. La corrosion sélective :

C'est l'oxydation d'un élément de l'alliage qui est accompagnée par la formation de pores au niveau de la structure métallique.

f. Corrosion-érosion :

C'est un phénomène qui se produit par le mouvement relatif d'un fluide corrosif d'une surface métallique. Le frottement et l'usure peuvent intervenir dans ce cas.

g. Corrosion par frottement :

C'est la détérioration qui se produit à l'interface entre des surfaces en contact, suite à la conjugaison de la corrosion et d'un faible glissement réciproque des deux surfaces.

h. Corrosion sous contrainte et fatigue-corrosion :

C'est une fissuration du métal qui est provoquée par la synergie d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique. La corrosion sous l'effet de la fatigue est due à l'application répétée des contraintes.

I.2. Lutte contre la corrosion :

La lutte contre la corrosion représente toutes les mesures qu'on peut prendre pour protéger les matériaux métalliques contre l'action destructive du milieu. La protection la plus immédiate est de choisir des métaux ou alliages résistant aux milieux agressifs. Et dès la phase de conception d'une installation, la protection contre la corrosion doit être considérée pour éviter de nombreux problèmes et garantir une certaine durée de vie. La solution adoptée doit être compatible avec les prescriptions concernant la protection de l'environnement et permettre le recyclage ou l'élimination des différents composants à la fin de leur utilisation.

Plusieurs techniques de protection existent que l'on peut classer comme ci-après [2] :

- prévention par une forme adaptée des pièces.
- prévention par un choix judicieux des matériaux.
- protection par revêtements.
- protection par inhibiteurs.
- protection électrochimique.

I.2.1. La protection électrochimique :

Pour effectuer la protection électrochimique d'un métal, on modifie son potentiel de dissolution de façon à l'utiliser soit dans la zone d'immunité, soit dans la zone de passivité (diagramme de Pourbaix). On parle alors de protection cathodique ou anodique.

a. Protection cathodique :

La protection cathodique est peut être le plus important de tous les moyens permettant de contrôler la corrosion par l'application d'un courant électrique. La corrosion peut être virtuellement réduite à zéro et une surface d'un métal peut être maintenue dans un milieu corrosif sans aucune détermination pendant un temps indéfini.

La protection cathodique peut être utilisée en pratique pour protéger les métaux tels que l'acier, le cuivre, le plomb, le laiton et l'aluminium contre la corrosion dans tous les sols et pratiquement dans tous les milieux aqueux.

b. Protection anodique :

Certains métaux tels que le fer et les aciers inoxydables peuvent aussi être protégés efficacement en les plaçant en anode et en augmentant leur potentiel dans le domaine passif de la courbe de polarisation anodique.

La protection anodique a trouvé une application dans la protection des réservoirs contenant en particulier de l'acide sulfurique mais la méthode est applicable à d'autres acides.

c. Protection par anode sacrificielle :

Un métal plus corrodable (Al, Mg, Zn...) est intégré dans la structure en contact électrique avec le métal à protéger. Le courant I_{protec} est fixé par l'intersection des droites cathodique du métal et anodique de l'anode. L'anode se consomme et se change régulièrement (coques de bateaux, chauffe-eau...).

I.2.2. Revêtement :

Les peintures sont des mélanges de pigment insoluble en suspension dans un véhicule organique continu. Les pigments se compose généralement d'oxydes métalliques, par exemple TiO_2 , Pb_3O_4 , Fe_2O_3 ou d'autres composés tel que : ZnCrO_4 , PbCO_3 , BaSO_4 , etc

Une bonne peinture doit remplir les conditions suivantes :

1. Inhiber la corrosion : les pigments incorporés dans le revêtement initial (revêtement immédiatement adjacent au métal) doivent être de bons inhibiteurs de corrosion.
2. Assurer une bonne barrière de diffusion à la vapeur.
3. Durer longtemps et coûter peu.

Comme nous nous intéressons particulièrement à la méthode utilisant les inhibiteurs de corrosion, nous donnerons ci-après quelques généralités sur ces derniers.

I.3 Généralités sur l'utilisation des inhibiteurs de corrosion

I.3.1 Historique :

Il est délicat de situer exactement l'origine temporelle de l'inhibition. Le phénomène de corrosion a été déjà connu par les romains qui avaient mentionné quelques méthodes de protection basées sur l'inhibition pour éviter la corrosion du fer et du bronze. L'étude de la corrosion a débuté aux environs du 17^{ème} siècle, mais ce n'est qu'au cours du 19^{ème} siècle que l'on a étudié scientifiquement les moyens de lutter contre elle. Jusqu'à en 1945 la littérature ne comportait qu'un nombre restreint de références se rapportant aux inhibiteurs de corrosion (<30). Dans un article de 1948 [3], Waldrip se référait déjà à un rapport datant de 1943, portant sur la protection contre la corrosion des puits de pétrole....

Plusieurs articles relatifs à l'inhibition de corrosion ont vu le jour durant la période couvrant 1945 à 1954. Ces articles restent témoins du grand développement technologique en matière d'inhibition qu'a connu cette période.

Durant les quarante dernières années, un nombre croissant de papiers et de livres traitant ce sujet a été recensé : par exemple en 1970 quelques 647 articles ayant trait à l'inhibition de corrosion sont dénombrés [4]. En 2012, près 17 000 articles traitent de l'inhibition de la corrosion.

I.3.2 Définition :

Un inhibiteur est « un composé chimique qui, additionné à faible teneurs au milieu corrosif, ralentit voire stoppe le processus de corrosion d'un métal se trouvant au contact de ce milieu» [5].

I.3.3 Conditions d'utilisations et propriétés :

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

- Soit comme protection permanente [6]
- Soit comme protection temporaire.

Un inhibiteur peut être utilisé avec un autre moyen de protection.

D'une manière générale un inhibiteur de corrosion doit vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales :

- Être stable en présence des autres constituants du milieu
- Être efficace à faible teneur
- Diminuer la vitesse de corrosion d'un métal
- Être peu onéreux
- Être stable aux températures d'utilisation
- Être compatible avec les normes de non-toxicité.

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.4 Les classes d'inhibiteurs :

Plusieurs possibilités de classement des inhibiteurs sont disponibles. Elles se distinguent les unes des autres de différentes façons [7] :

- Soit en partant de la nature des composés utilisés comme inhibiteurs : on distingue les inhibiteurs organiques et les inhibiteurs minéraux
- Soit en partant de leur mécanisme d'action électrochimique : on distingue ici les inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes
- Soit en partant de leurs mécanismes d'adsorption

- Soit à partir du champ d'utilisation

I.4.1 Classement selon la nature de l'inhibiteur :

a. Les inhibiteurs organiques :

Les molécules organiques ont un très bon avenir en termes d'inhibiteurs de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée, au dépend des inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité évidentes.

Le mécanisme d'inhibition de ces composés organiques est lié à la formation d'une barrière plus ou moins continue, mais d'épaisseur finie, qui empêche la solution d'arriver au métal.

Il existe un nombre important des composés organiques capables d'être employés comme inhibiteurs. À partir d'une molécule du départ possédant une certaine efficacité, il est toujours possible de synthétiser des composés de plus en plus complexes dans le but d'améliorer l'efficacité inhibitrice. Toutefois, la vente d'un produit dépendant dans une grande mesure de son prix de revient, on se tourne souvent vers les sous-produits de l'industrie pétrolière [8]. Les inhibiteurs organiques possèdent au moins un hétéroatome servant de centre actif pour leur fixation sur le métal tel que l'azote, l'oxygène, le soufre ou le phosphore. L'augmentation de la température peut limiter énormément l'utilisation des molécules organiques comme inhibiteurs à cause de leur instabilité à haute température.

b. Les inhibiteurs minéraux :

Les composés minéraux sont utilisés le plus souvent en milieu quasi-neutre, en milieu alcalin et très rarement en milieu acide. Ces produits se dissocient en solution et ce sont plutôt leurs produits de dissociation c.-à-d. les anions et les cations qui assurent les phénomènes d'inhibition. Les principaux cations inhibiteurs sont Ca^{2+} et Zn^{2+} . Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO_4^{n-} comme les chromates, les molybdates, [9, 10].

Il est à noter qu'on utilise de moins en moins les molécules minérales comme inhibiteurs de corrosion à cause de leur effet néfaste sur l'environnement. Toutefois, de nouveaux complexes organométalliques efficaces contre la corrosion et non toxiques ont été développés [11].

I.4.2 Classement selon le mécanisme d'action :

Les inhibiteurs de corrosion n'agissent pas de la même façon. Un même composé aura souvent un mécanisme d'action qui dépendra du système de corrosion (métal/solution).

La corrosion étant un processus essentiellement électrochimique, l'action de l'inhibiteur ne peut se faire qu'au niveau d'une des étapes des réactions élémentaires données dans la figure I.3. Le mécanisme d'action d'un inhibiteur est le plus souvent à rechercher au voisinage proche de la surface métallique. Toutefois, en circuit fermé, on peut se débarrasser de l'oxygène, et la corrosion est alors contrôlée par un simple ajustement du pH à une valeur assez grande. Les chromates, les amines et les nitrites sont efficaces dans ce cas.

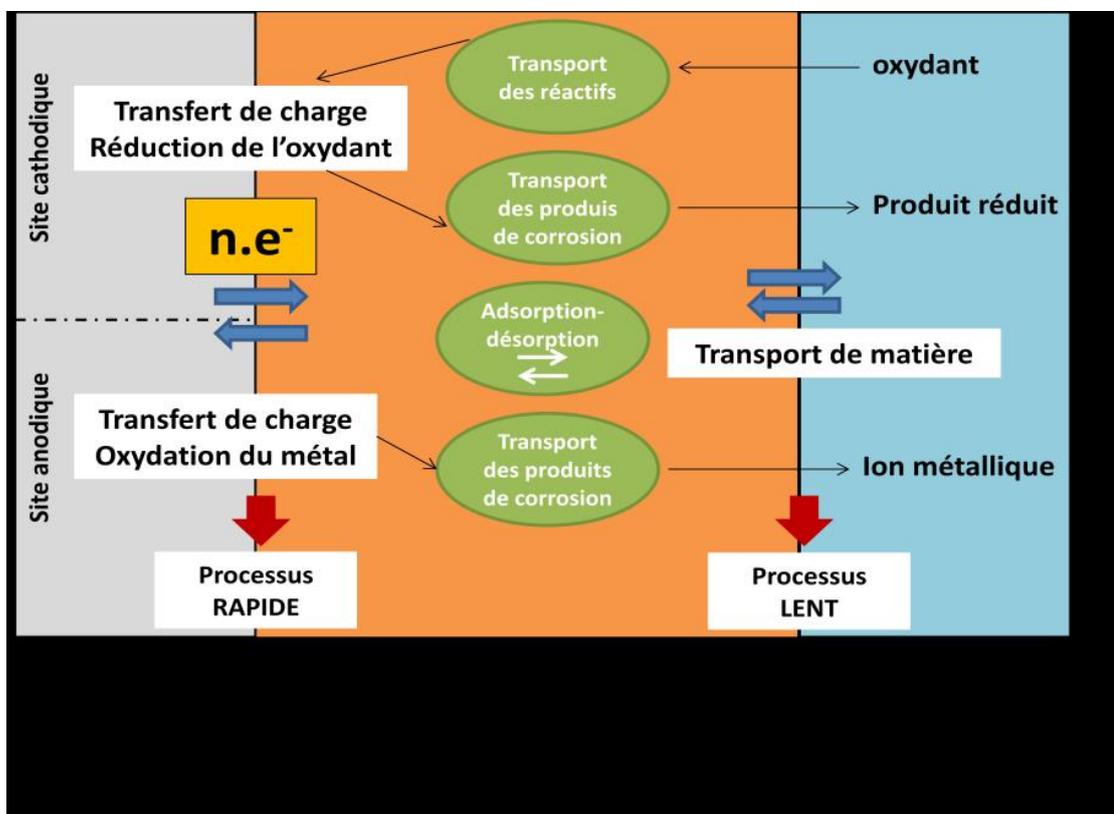


Figure I. 3: Les différentes étapes lors de la dissolution d'un métal en milieu liquide.

a. Mécanisme d'action électrochimique :

Ce classement des inhibiteurs tient compte de la nature électrochimique de la corrosion en phase liquide, qui met en jeu au moins deux réactions :

- Une réaction anodique de dissolution du métal (réaction d'oxydation) :



Chapitre I : Mise au point générale sur les inhibiteurs de corrosion

- Une réaction cathodique de réduction d'un oxydant de la solution :



Exemple :



Si l'inhibiteur diminue la vitesse de la réaction d'oxydation en bloquant les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal), il est appelé *inhibiteur anodique*.

S'il ralentit par contre la réaction de réduction en bloquant les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène dissous en milieu aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide), il est appelé *inhibiteur cathodique*.

Les *inhibiteurs mixtes* agissent à la fois pour diminuer la vitesse de la réaction anodique et celle de la réaction cathodique (figure I.4).

Somme toute, on peut considérer que l'action de l'inhibiteur se fait par :

- L'interposition d'une barrière entre le métal et le milieu corrosif. En milieux acides, le rôle de l'adsorption du composé à la surface sera prépondérant
- Le renforcement d'une barrière préexistante : en général une couche d'oxyde ou d'hydroxyde.
- La formation d'une barrière par interaction entre l'inhibiteur et un ou plusieurs éléments du milieu agressif (milieux neutres ou alcalins).

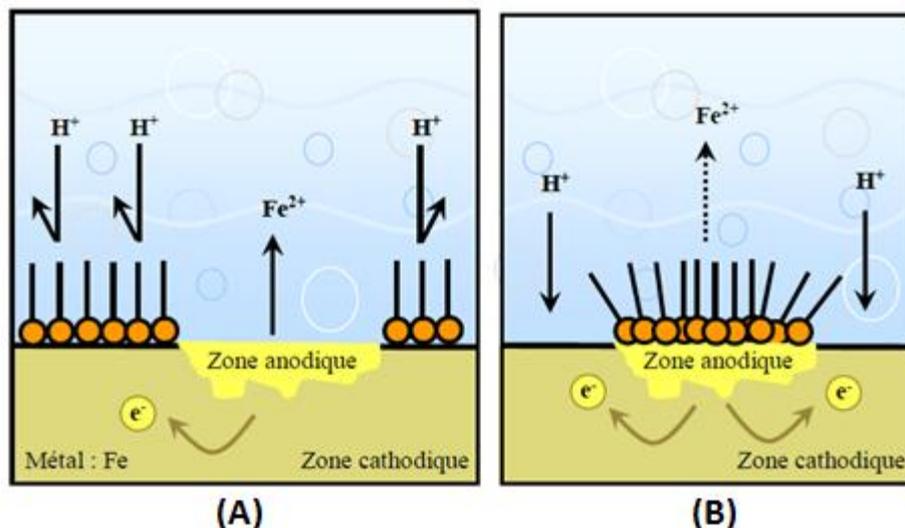


Figure I.4: Formation des couches barrières cathodiques (A) et anodiques (B), en milieu acide [12].

b. Mécanismes d'action interfaciale :

Cet autre mode de classement des inhibiteurs, les 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 (films tridimensionnels).

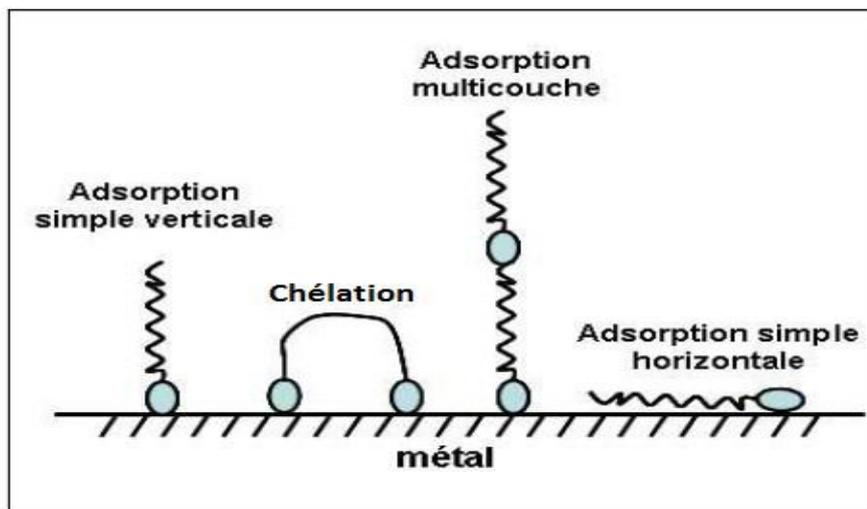


Figure I.5: Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.

I.4.3 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).

I.5. Types d'adsorption :

L'adsorption est un phénomène de surface. Deux types d'interaction sont principalement responsables de la liaison inhibiteur/surface métallique, il s'agit en l'occurrence de la physisorption et l'adsorption chimique. Ces types d'adsorption dépendent de la nature et la charge du métal, de la formule chimique des composés organiques et du type d'électrolyte [13]. L'ensemble des modes d'adsorption possibles est représenté sur la figure I.5.

a. Adsorption physique :

Elle est due aux forces de Van Der Waals et aux forces électrostatiques existant entre la charge ionique ou les dipôles de l'espèce inhibitrice et la surface du métal électriquement chargée. La charge du métal est définie par la position du potentiel de corrosion de ce métal par rapport à son potentiel de charge nulle (E_0) [14]. Si $E_{\text{corr}} < E_0$ on observe l'adsorption des cations. Si au contraire $E_{\text{corr}} > E_0$ on observe préférentiellement l'adsorption des anions.

b. Chimisorption :

La chimisorption est plus fréquente que la physisorption. Elle engendre une efficacité plus importante de l'inhibiteur. Elle fait intervenir un transfert d'électrons entre les orbitales du métal et la molécule inhibitrice, ce qui aboutit à la formation de liaisons chimiques plus stables. On rencontre, souvent, le transfert molécule donneur/ métal accepteur. Cependant, il existe aussi le transfert où le métal est le donneur d'électrons et la molécule l'accepteur [15].

Il est intéressant de noter ici que le transfert électronique est favorisé par la présence d'électrons libres comme ceux que l'on trouve par exemple dans les systèmes d'électrons π [15]. La présence d'une liaison insaturée peut favoriser l'efficacité inhibitrice d'une molécule organique en milieu acide.

Pour une série de molécules organiques dont la seule différence est leur atome fonctionnel, l'adsorption augmente quand l'électronégativité de ces atomes fonctionnels diminue [16, 17].

Par exemple l'adsorption augmente dans l'ordre suivant :



Les molécules organiques utilisées comme inhibiteurs, contiennent une partie non polaire, hydrophobe et relativement volumineuse, constituée principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène, et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs

Chapitre I : Mise au point générale sur les inhibiteurs de corrosion

groupements fonctionnels, tels que $-NH_2$ (amine), $-SH$ (mercapto), $-OH$ (hydroxyle), $-PO_3^{2-}$ (phosphonate)...

La molécule se lie à la surface par son groupement fonctionnel, alors que sa partie non polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active.

I.6. Influence de la concentration sur l'effet inhibiteur :

Les lois de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur peuvent souvent être représentées par l'une des deux isothermes classiques suivantes: Langmuir et Temkin. Signalons ici, que d'autres types d'isotherme existent.

a. 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 [7].

L'équation de l'isotherme de Langmuir est la suivante :

$$\frac{\theta}{(1-\theta)} = \frac{K_{ads}}{K_{des}} C_{inh} = b \cdot C_{inh} \quad (1)$$

Où θ : est le taux de recouvrement, C_{inh} : concentration de l'inhibiteur, b : coefficient d'adsorption .

Le taux de recouvrement de la surface est donnée par la formule :

$$\theta = (bC_{inh}) / (1 + bC_{inh}) \quad (2)$$

b. 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:

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

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.

I.7. Méthodes d'étude de la corrosion :

Les méthodes d'étude de la corrosion sont nombreuses et font appel à différentes propriétés physicochimiques des échantillons concernés. Il est souvent important de porter une appréciation qualitative sur le type de corrosion qui se produit ; ceci requiert une simple observation visuelle, éventuellement à l'aide de microscopes. Selon le type de corrosion mis en jeu, en fonction des conditions d'utilisation de l'échantillon, l'évaluation quantitative de la corrosion peut mettre en œuvre différentes méthodes. Citons :

- a. Des mesures d'épaisseur ou des pesées.
- b. Des mesures de résistance mécanique (traction, compression, torsion, dureté...).
- c. L'analyse chimique du milieu corrodant, notamment par les méthodes électrochimiques d'analyse des solutions, telles que les polarographies.
- d. Méthodes électrochimiques

I.7.1. Méthodes électrochimiques :

Parmi ces méthodes citons :

a. Méthodes stationnaires :

Lorsque l'anode et la cathode sont deux zones d'un même métal et ne sont pas séparables, on peut encore faire appel à l'enregistrement des courbes intensités-potentiels. La pièce dont on étudie la corrosion est utilisée comme électrode de travail dans un dispositif potentiostatique (figure I.6) et l'on enregistre les variations de l'intensité qui traverse cette électrode en fonction du potentiel qu'on lui impose. La courbe ainsi tracée est la résultante de la superposition des courbes théoriques (figure 6).

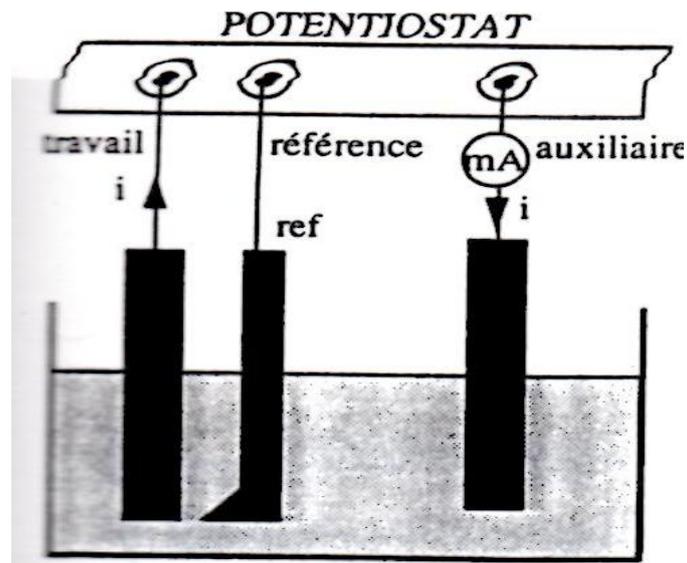


Figure I.6 : schéma de principe d'un montage à trois électrodes

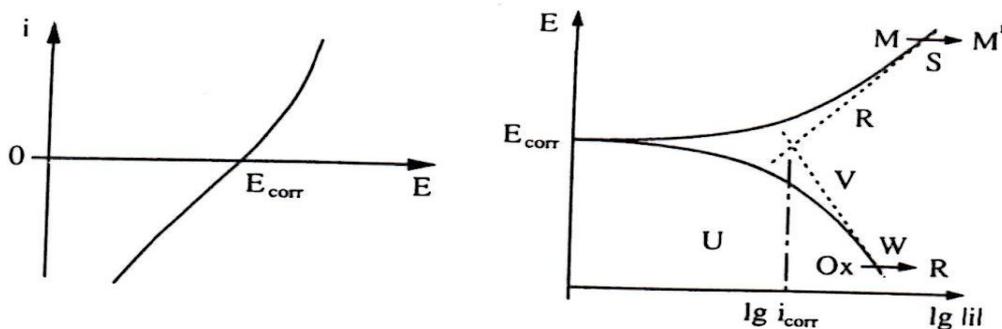


Figure I.7 : courbes intensité-potentiel et E-log i relatives au métal M dans une solution contenant Red/Ox

Au potentiel de corrosion E_{corr} , l'intensité est nulle car la vitesse d'oxydation du métal est opposée à celle de la réduction de l'oxydant. Plus on augmente le potentiel appliqué, plus la vitesse d'oxydation du métal est élevée et plus la réduction de l'oxydant est lente. Ainsi, pour des valeurs suffisamment élevées du potentiel, la courbe expérimentale se confond pratiquement avec celle que l'on pourrait tracer si la réduction de l'oxydant était absente (segment RS). Inversement, pour des potentiels suffisamment faibles, la branche cathodique de la courbe expérimentale est pratiquement représentative de la seule réduction de l'oxydant (segment VW). Le prolongement des segments RS et VW qui correspond à une extrapolation linéaire sur la représentation en $\log |i|$, permet

Chapitre I : Mise au point générale sur les inhibiteurs de corrosion

donc de déterminer l'intensité du courant de corrosion qui circule entre zone cathodique et zone anodique dans la pièce métallique abandonnée dans la solution (cf. figure7).

Il est enfin possible de faire une analyse des courbes intensité-potentiel en partant de l'expression générale de l'équation de ces courbes. Une telle exploitation a d'abord été introduite par Stern et Geary puis complétée par Mansfeld et permet un traitement automatisé des données. Elle repose sur l'hypothèse, déjà utilisée ci-dessus, que dans les conditions de corrosion, les intensités des deux réactions électrochimiques varient exponentiellement avec le potentiel (domaine de Tafel, cf figure I.8).

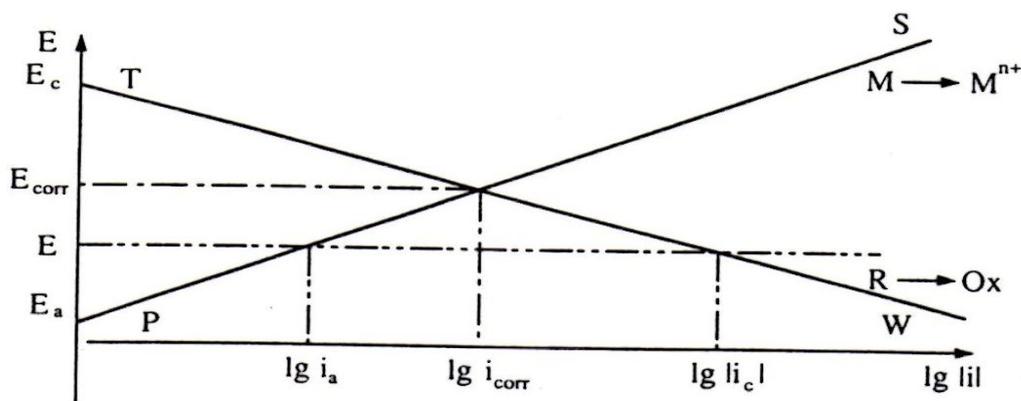


Figure I.8 : Domaine de Tafel

L'équation de la droite PS, de pente b_a , peut s'écrire :

$$b_a = (E_{\text{corr}} - E) / (\lg i_{\text{corr}} - \lg i_a) \quad (b_a < 0) \quad (4)$$

Celle de la droite TW, de pente b_c est :

$$b_c = (E_{\text{corr}} - E) / (\lg i_{\text{corr}} - \lg |i_c|) \quad (b_c < 0) \quad (5)$$

D'où l'on tire:

$$i_a = i_{\text{corr}} \cdot 10^{(E - E_{\text{corr}})/b_a} \quad \text{et} \quad i_c = i_{\text{corr}} \cdot 10^{(E - E_{\text{corr}})/b_c} \quad (6)$$

Et l'intensité totale:

$$i = i_a + i_c \quad (7)$$

L'équation de la courbe $i=f(E)$ enregistrée est donc :

$$i = i_{\text{corr}} \cdot [10^{(E - E_{\text{corr}})/b_a} - 10^{(E - E_{\text{corr}})/b_c}] \quad (8)$$

E_{corr} est connu: b_a , b_c et i_{corr} sont déterminés par calcul à l'aide de programmes informatiques de moindres carrés, de type simplex ou gradient, pour obtenir la meilleure adéquation possible entre la courbe intensité-potentiel expérimentale et la courbe calculée avec ces valeurs.

b. Méthodes des impédances électrochimiques :

La force de cette technique par rapport aux précédentes est de différencier les phénomènes réactionnels par leur temps de relaxation. Seuls les processus rapides sont caractérisés à hautes fréquences ; lorsque la fréquence appliquée diminue, il y apparaîtra la contribution des étapes les plus lentes (phénomène de diffusion) [18, 19].

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode transitoire qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui forme le processus global [20]. Son principe consiste à superposer au potentiel de l'électrode une modulation du potentiel sinusoïdal de faible amplitude et à suivre la réponse en courant pour différentes fréquences du signal superposé.

Chapitre II : MATERIEL ET METHODES

A cause de leurs bonnes propriétés mécaniques et de leur coût relativement bas, les aciers au carbone sont des matériaux qui sont très utilisés dans l'industrie. Les pièces couramment usinées sont en grande majorité fabriquées à partir de métaux ferreux. Ces matériaux sont généralement soumis à de nombreuses sollicitations extérieures et agressives les rendant du coup, vulnérables face à la corrosion. Ainsi, l'étude de l'inhibition de la corrosion de ces matériaux, s'est avéré un domaine de recherche très attractif en raison de la large utilisation des solutions acides dans l'industrie, notamment dans les bains de décapage des métaux, dans les forages pétroliers et pour le nettoyage des équipements industriels.

La grande partie des inhibiteurs utilisés en milieu acide sont des composés organiques contenant des hétéroatomes tels que l'azote, le soufre, le phosphore et l'oxygène [21]. Les données existantes révèlent que la plupart de ces composés agissent par adsorption à la surface du métal et que ce mode d'action dépend essentiellement de la nature et la charge superficielle du métal, du type de l'électrolyte agressif et de la structure chimique des inhibiteurs. Machu [22] recommande ainsi l'utilisation de composés contenant du soufre pour inhiber la corrosion en milieu sulfurique et de composés contenant de l'azote en milieu chlorhydrique.

Notre travail consiste, contrairement aux recommandations de Machu, à étudier l'effet d'inhibition de corrosion de quelques composés contenant de l'azote, le substrat étant un acier doux et le milieu agressif l'acide sulfurique. Nous nous proposons également d'étudier l'effet de la structure chimique de ces composés sur l'efficacité inhibitrice.

II.1. Matériel et milieu d'étude :

II.1.1 Matériau :

Le matériau étudié est un acier doux présentant une teneur en carbone faible.

Les échantillons d'acier sont préparés, avant immersion dans les solutions, par polissage sous eau au papier abrasif au carbure de silicium (SiC) de granulométrie décroissante allant jusqu'au grain 1200. Ces échantillons sont ensuite rincés à l'eau distillée, dégraissés par l'acétone et séchés à l'aide d'un sèche-cheveux avant utilisation.

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.

II.1.3. Les inhibiteurs :

Les composés organiques que nous avons utilisés comme inhibiteur de corrosion et qui ont été synthétisés au laboratoire de chimie organique de l'université de Sharijha présentent les formules développées suivantes :

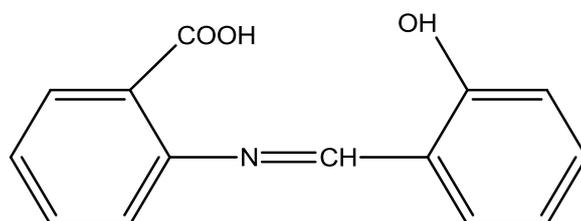


Figure II.1. 2-[(2-Hydroxybenzylidene)amino]benzoic acid.

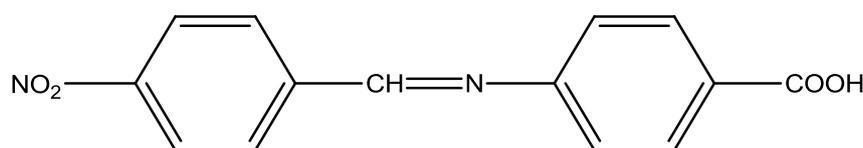


Figure II.2. 4-[(4-Nitrobenzylidene)amino]benzoic acid.

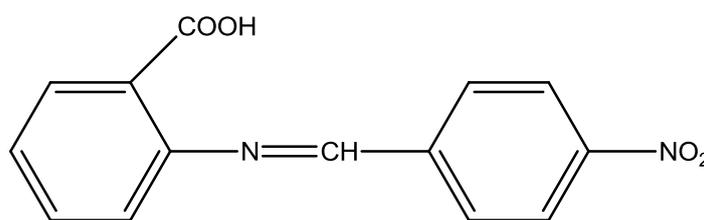


Figure II.3. 2-[(E)-(4-Nitrobenzylidene)amino]benzoic acid.

Ils sont désignés respectivement par HBABA, NBABA et (E) NBABA.

II.2. Mesures électrochimiques :

Les expériences électrochimiques sont effectuées dans une cellule en pyrex thermostatée et à double paroi, équipée d'un montage conventionnel à trois électrodes :

- Une électrode de platine comme contre-électrode ;
- Une électrode au sulfate mercurieux $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ (ESM) comme électrode de référence.

-L'acier doux comme électrode de travail. Cette dernière se présente sous la forme d'un disque où seule une partie active de $1,4 \text{ cm}^2$ est exposée à la solution agressive, le reste étant recouvert par de la résine.

Les mesures électrochimiques sont réalisées avec un montage comprenant un potentiostat Tacussel, type Radiomètre PGP 201, piloté par le logiciel Voltmaster1 (figure II.4).

Les courbes intensité-potential 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 -1200 à -750 mV vs ESM, avec une vitesse de balayage de $30 \text{ mV}/\text{mn}$. L'intensité du courant est mesurée entre l'électrode de travail et la contre-électrode. Avant le tracé de ces courbes, l'électrode de travail est maintenue à son potentiel d'abandon pendant une heure. Notons aussi qu'un bain thermostaté de marque JULABO a été utilisé pour maintenir la température de la solution à la valeur désirée.



Figure II.4 : Dispositif expérimental des mesures électrochimiques.

Chapitre III : RESULTATS ET DISCUSSION

III.1. Influence de la concentration de l'inhibiteur HBABA :

Les courbes de polarisation cathodique et anodique de l'acier en milieu H_2SO_4 0,5 M à 30°C, en absence et en présence du HBABA à différentes concentrations, sont présentées dans la figure III.1.

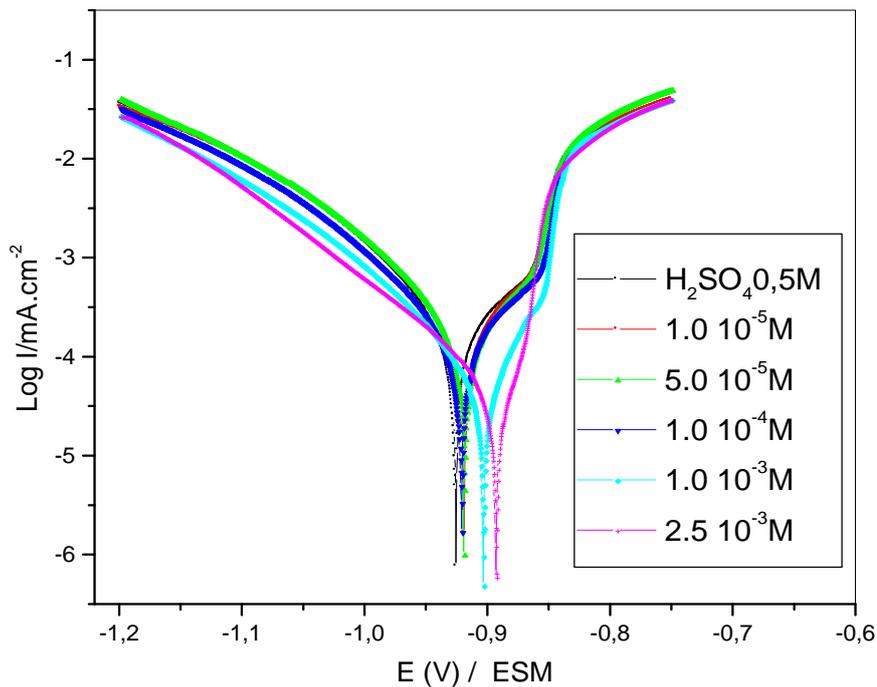
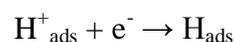


Figure III.1 : Courbes de polarisation de l'acier doux dans H_2SO_4 0,5 M, obtenues à 30°C sans et avec addition de l'inhibiteur HBABA à des concentrations différentes.

On constate que dans le domaine cathodique, l'ajout de l'inhibiteur provoque une diminution du courant partiel cathodique (surtout aux concentrations très élevées).

La réaction cathodique est la réaction d'hydrogénation correspondant à la décharge des ions H^+ . Il est admis que cette réaction se fait en deux étapes [23].

La première est la réaction de Volmer :



Chapitre III : Résultats et discussion

La seconde étape est soit :

- La réaction de Tafel :
$$H_{ads} + H_{ads} \rightarrow H_2$$
- La réaction d'Heyrovski :
$$H_{ads} + H^+ + e^- \rightarrow H_2$$

On constate également que les courbes cathodiques se présentent sous forme de droites de Tafel indiquant que la réaction de réduction de l'hydrogène à la surface de l'acier se fait selon un mécanisme de transfert de charge qu'on appelle également d'activation pure. L'ajout de la HBABA au milieu corrosif se traduit par une très légère modification de pentes des droites de Tafel (b_c) (tableau III. 1). Ce résultat nous amène à dire que le mécanisme de réduction du H^+ ne change pas en présence de l'inhibiteur HBABA [24].

Dans le domaine anodique, la présence du HBABA en milieu H_2SO_4 0,5M est accompagnée également par une diminution des densités de courant anodique. De plus, nous constatons d'après la figure II.3 que la densité de courant anodique croît avec le potentiel anodique appliqué (valeurs comprises entre -1100 et -950 mV/ESM). Au delà d'un certain potentiel, la densité de courant anodique croît rapidement et l'acier se dissout avec une nouvelle pente égale à b_{a2} , dans la région des surtensions appliquées. Ce comportement a été largement décrit dans le cas du fer dans les solutions de HCl [25-28]. La croissance brusque du courant d'oxydation, dans cet intervalle de potentiel, est dû à la désorption des molécules du HBABA adsorbées à la surface du métal.

Le tableau III-1 présente les grandeurs électrochimiques (I_{corr} , E_{corr} et b_c) déduites à partir de droites de Tafel pour l'électrode fabriquée en acier doux plongeant dans une solution de H_2SO_4 0,5 M sans et avec différentes concentrations en HBABA.

Chapitre III : Résultats et discussion

Tableau III-1 : grandeurs électrochimiques et taux d'inhibitions (EI%) de la corrosion de l'acier doux dans H₂SO₄ 0,5M sans et avec addition de HBABA à différentes concentrations.

Inhibiteur (M)	-E _{corr} mV/ESM	I _{corr} (μA/cm ²)	-b _c (mV/dec)	EI (%)
Blanc	945	540	119,45	-
10 ⁻⁵	920	398	123,9	26
5.10 ⁻⁵	920	354	114,94	35
10 ⁻⁴	920	281	116,27	48
10 ⁻³	905	112	105,93	77
2,5.10 ⁻³	902	60	103,24	89

Nous remarquons d'après le la figure III.1 et le tableau III.1 qu'en présence de l'inhibiteur :

- Les courbes de polarisations cathodiques se présentent sous formes de droites de droite indiquant que la réaction de réduction H⁺ à la surface de l'acier se fait selon un mécanisme de transfert de charge. En plus on remarque clairement que les densités de courant de corrosion (*I_{corr}*) diminuent au fur et à mesure que la concentration en HBABA croît.
- Dans le domaine anodique, nous constatons que la présence du HBABA est accompagnée par une diminution des densités de courant d'oxydation. Ce résultat indique que le HBABA a un effet à la fois cathodique et anodique. Donc, la HBABA peut être classée comme un inhibiteur mixte en milieu sulfurique avec une prédominance anodique à cause du déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs de plus en plus positives.
- L'ajout du HBABA modifie peu les valeurs de *E_{corr}* qui se déplacent toutefois vers des valeurs plus nobles.
- Nous observons en outre, que le taux d'inhibition EI(%) croît avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur pour atteindre une valeur de 89% à 2,5.10⁻³M.

III.2. Influence de la concentration de l'inhibiteur NBABA :

La figure III.2 représente les courbes de polarisation de l'acier doux dans H_2SO_4 0,5 M, obtenues à 30°C sans et avec addition de l'inhibiteur NBABA à diverses concentrations.

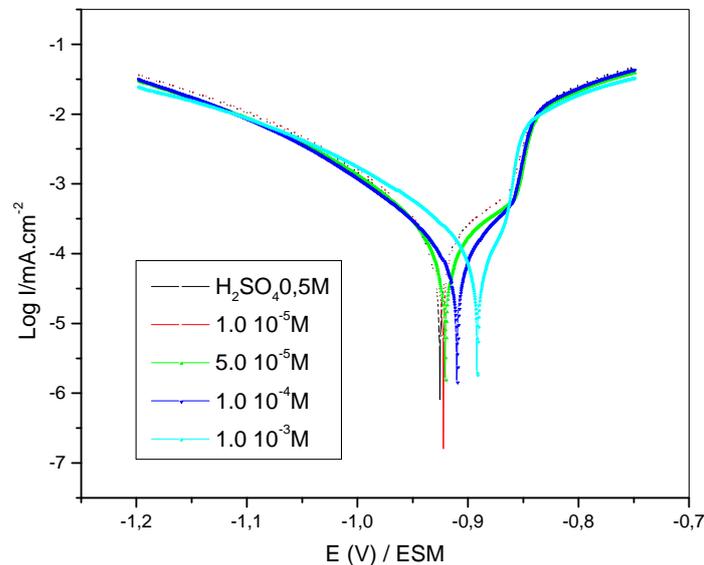


Figure III.2 : Courbes de polarisation de l'acier doux dans H_2SO_4 0,5 M, obtenues à 30°C sans et avec addition de NBABA à des concentrations allant de 10^{-5} à 10^{-3} M.

Les résultats obtenus à partir de ces courbes sont regroupés dans le tableau III.2

Tableau III-2 : Grandeurs électrochimiques et taux d'inhibition de la corrosion de l'acier doux dans H_2SO_4 0,5M sans et avec addition de NBABA à différentes concentrations.

Inhibiteur (M)	$-E_{corr}$ (mV/ESM)	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	$-b_c$ (mV/dec)	E_{icorr} (%)
Blanc	945	540	119,45	-
10^{-5}	922	436	121,95	20
5.10^{-5}	922	349	119,04	35
10^{-4}	911	213	113,63	61
10^{-3}	893	245	121,95	55

Chapitre III : Résultats et discussion

L'inspection de ce tableau et de la figure III.2 nous permet de faire les mêmes constatations que dans le cas précédent sauf qu'ici le maximum en taux d'inhibition est atteint pour une concentration en inhibiteur beaucoup plus basse, 10^{-4} M, avec cependant une valeur plus faible. Soulignons d'autre part que la solubilité de cet inhibiteur dans l'acide sulfurique est limitée ; elle est de l'ordre de 10^{-3} M. Notons encore le caractère beaucoup plus anodique de cet inhibiteur. En effet la figure III.2 montre clairement que la présence de l'inhibiteur affecte peu la branche cathodique. On note même une légère stimulation de la réaction cathodique à partir d'une certaine concentration.

III.3. Influence de la concentration de l'inhibiteur (E) NBABA:

La Figure III.3 illustre les courbes de polarisation de l'acier doux dans H_2SO_4 0,5 M, obtenues à $30^\circ C$ sans et avec addition de l'inhibiteur (E) NBABA à des concentrations allant de 10^{-5} à 10^{-3} M.

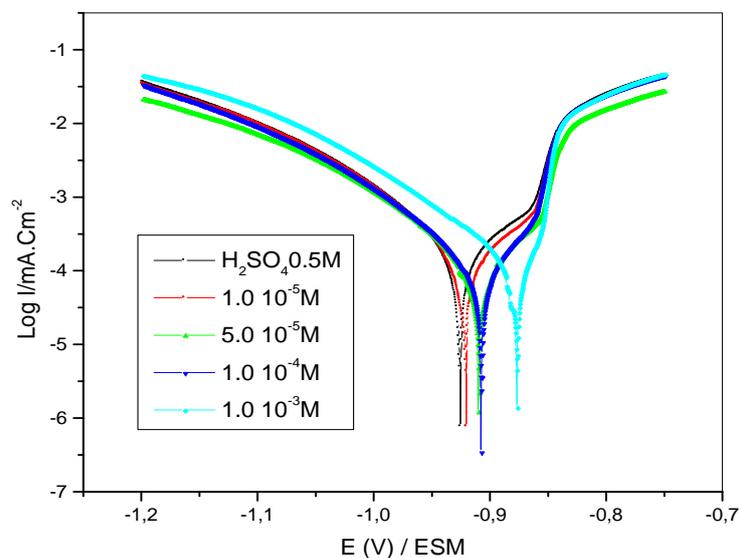


Figure III.3 : Courbes de polarisation de l'acier doux dans H_2SO_4 0,5 M, obtenues à $30^\circ C$ sans et avec addition de l'inhibiteur (E) NBABA à des concentrations Différentes.

Les résultats déduits à partir de cette figure sont résumés dans le tableau III.3. Ils nous permettent de faire les remarques suivantes :

Chapitre III : Résultats et discussion

- Le caractère anodique de cet inhibiteur est beaucoup plus prononcé, le déplacement de E_{corr} vers les valeurs nobles est plus important suggérant que cet inhibiteur peut être classé comme purement anodique,
- En terme de taux d'inhibition, ce composé donne les meilleurs résultats pour les concentrations allant jusqu'à 10^{-4} M. Au-delà de cette concentration l'efficacité inhibitrice varie peu à cause, semble-t-il, de la solubilité limitée de ce composé,
- La première région anodique présentant la pente b_{a1} se rétrécit de plus en plus avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur. Ceci se traduit par une diminution des valeurs de la résistance de polarisation qu'on a volontairement évité de les présenter ici.

Tableau III-3 : Grandeurs électrochimiques et taux d'inhibition de la corrosion de l'acier doux dans H_2SO_4 0,5M sans et avec addition de différentes concentrations en (E) NBABA.

Inhibiteur (M)	$-E_{\text{corr}}$ mV/ESM	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	$-b_c$ (mV/dec)	EI (%)
Blanc	945	540	119,45	-
10^{-5}	921	389	124,22	26
$5 \cdot 10^{-5}$	911	223	120,48	59
10^{-4}	908	213	112,35	61
10^{-3}	878	204	109,89	62

III.4. Effet de la température :

III.4.1. Introduction :

La température est un facteur capable de changer les propriétés vis-à-vis de la corrosion d'un matériau dans un milieu agressif donné. Elle a une influence sur l'interaction métal-inhibiteur. L'influence de la température sur l'efficacité inhibitrice des composés organiques, a été étudiée par plusieurs chercheurs [29-42], la liste des articles cités n'est pas exhaustive. Lors du décapage et détartrage à température élevée et pour se débarrasser des produits de corrosion sur les équipements métalliques, les

Chapitre III : Résultats et discussion

inhibiteurs sont employés pour contrecarrer les attaques acides. A titre d'exemples, notons que H.Hassan [34] a étudié l'influence de la température sur le pouvoir inhibiteur de plusieurs composés organiques utilisés pour la protection de l'acier dans un milieu HCl 0.1 M et que Gomma [31, 32] a étudié cet effet sur la protection du cuivre par le benzotriazole dans H₂SO₄ et pour des températures allant de 30 à 65 °C. Ces études ont montré une diminution de l'efficacité inhibitrice avec la température. Par ailleurs, il a été montré, qu'avec l'augmentation de la température, peu de molécules gardent leur pouvoir inhibiteur intact comparativement à celui observé à basse température [35, 36].

Pour déterminer l'effet de ce facteur sur le pouvoir inhibiteur des composés organiques étudiés (HBABA, (E) NBABA et NBABA), nous avons effectué une étude à différentes températures (30°C, 40°C, 50°C et 55°C) à l'aide des mesures électrochimiques stationnaires en mode potentiodynamique.

Dans cette étude nous avons tracé les courbes de polarisation de l'acier en absence et en présence des inhibiteurs dans l'intervalle de température de 30°C à 55°C.

Les figures III.4 - III.5 montrent l'influence de la température sur les courbes de polarisation cathodiques et anodiques de l'acier en milieu H₂SO₄ 0,5M sans et avec ajout des différents inhibiteurs à 10⁻³M

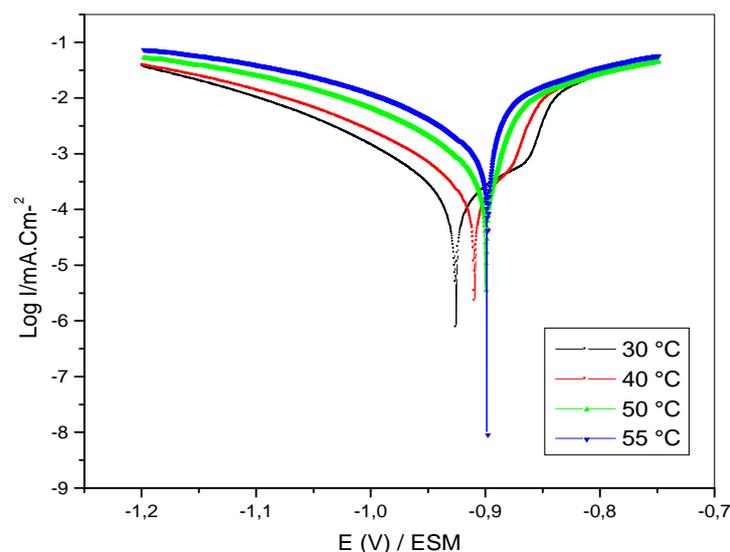


Figure. III. 4. Influence de la température sur les courbes $\log I=f(E)$ de l'acier en milieu H₂SO₄ 0,5M.

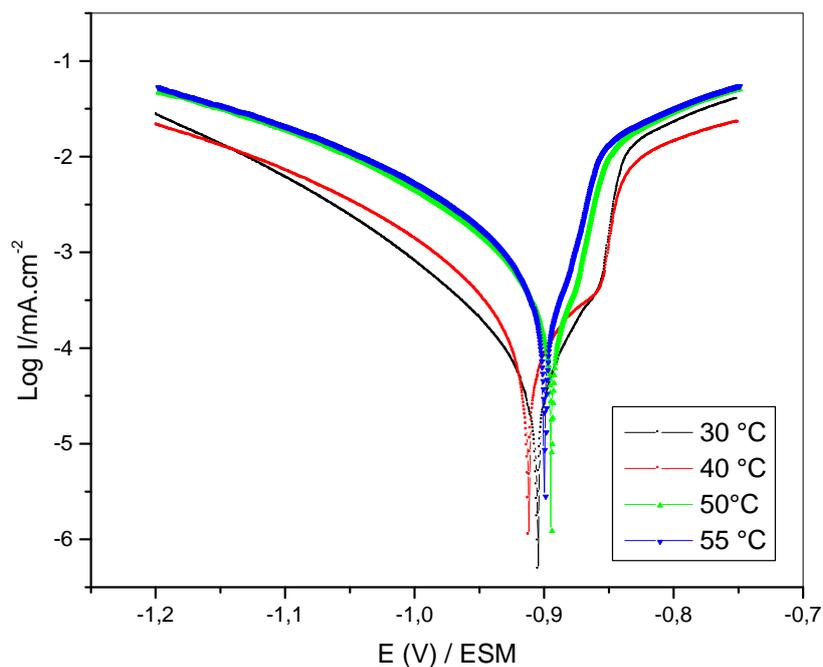


Figure. III. 5. Influence de la température sur les courbes $\log I=f(E)$ de l'acier en milieu H_2SO_4 0,5M en présence de HBABA 10^{-3} M.

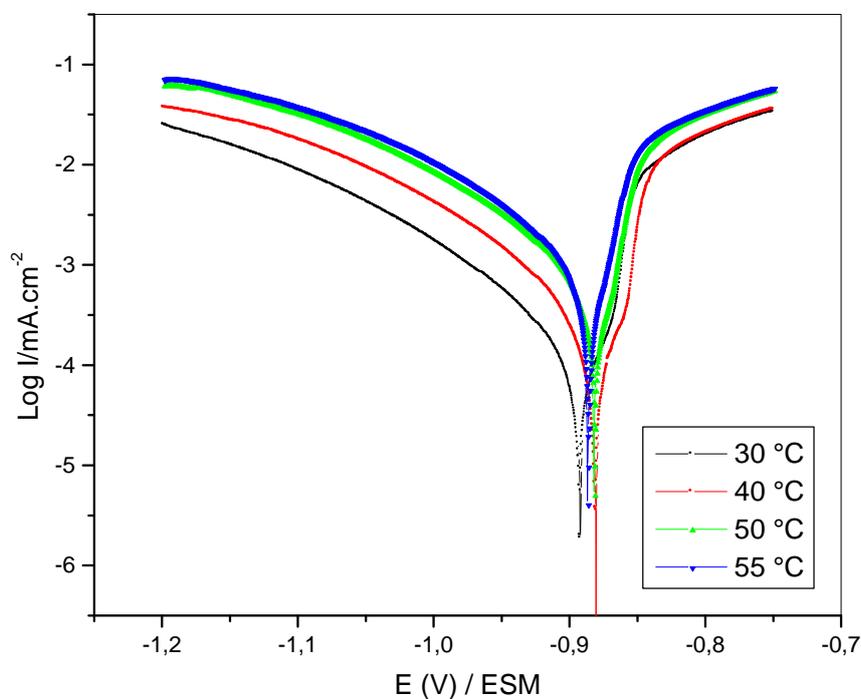


Figure. III. 6. Influence de la température sur les courbes $\log I=f(E)$ de l'acier en milieu H_2SO_4 0,5M en présence de NBABA 10^{-3} M

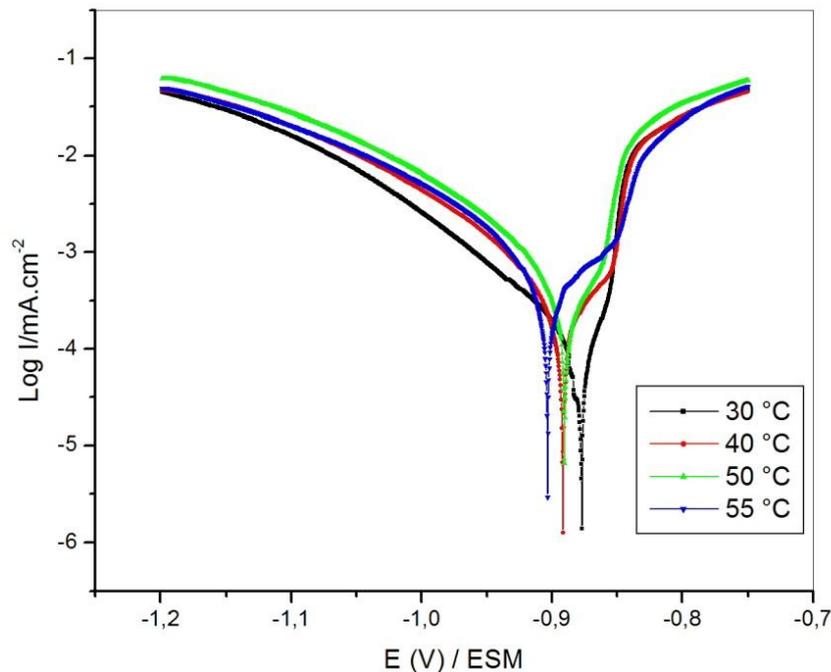


Figure. III. 7. Influence de la température sur les courbes $\log I=f(E)$ de l'acier en milieu H_2SO_4 0,5M en présence de (E) NBABA 10^{-3} M.

Les résultats obtenus à partir des courbes ci-dessus sont regroupés dans le tableau III.4.

L'inspection de ce tableau nous permet de constater que:

- Les valeurs des densités de courant augmentent avec la température qui varie de 30 à 55°C. Les courbes dans la partie cathodique se présentent sous forme de portions linéaires, ce qui montre que la réduction des ions H^+ à la surface métallique se fait selon le même mécanisme de transfert de charge et ceci pour toutes les températures étudiées.
- Le potentiel de corrosion est déplacé vers les valeurs moins nobles lorsque la température augmente et ceci en absence de l'inhibiteur. Cependant en présence de l'inhibiteur, le potentiel de corrosion reste pratiquement constant.
- L'efficacité inhibitrice dépend de la température. Si pour l'inhibiteur 1 et 2 le taux d'inhibition diminue avec la température, l'inhibiteur 3 renverse la tendance puisque les meilleurs résultats sont obtenus aux températures les plus élevées.

Chapitre III : Résultats et discussion

Tableau. III.4. effet de la température sur les grandeurs électrochimiques et le pourcentage d'inhibition de l'acier dans H₂SO₄ 0,5M seul et en présence de l'inhibiteur à 10⁻³ M.

Inhibiteur	T (°C)	-E_{corr} V/ESM	I_{corr} (mA/cm ²)	-b_c (mV/dec)	EI (%)
H₂SO₄	30	945	0,540	120	-
	40	902	1,07	117	-
	50	902	1,97	140	-
	55	900	2,81	181	-
HBABA	30	905	0,112	105,93	77
	40	911	0,331	135,15	69
	50	895	0,851	136,98	56
	55	900	1,23	156,25	56
NBABA	30	893	0,245	121,95	55
	40	882	0,524	133,33	51
	50	884	1,23	142,92	37
	55	887	1,73	142,29	38
(E) NBABA	30	878	0,204	135,13	40
	40	893	0,588	136,98	45
	50	891	1,02	136,98	48
	55	904	1,12	158,73	60

Par ailleurs cette étude nous permet de déterminer les énergies d'activation du processus de dissolution du métal.

En effet, la loi d'Arrhenius, a été employée pour calculer la valeur de l'énergie d'activation en absence et en présence de l'inhibiteur à 10⁻³M [43] :

$$I_{corr} = K \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (12)$$

où E_a est l'énergie d'activation, k = constante.

Les figures III.7-10 illustrent l'évolution de la variation de la densité de courant de corrosion ($\log i_{corr}$) en fonction de l'inverse de la température exprimée en Kelvin.

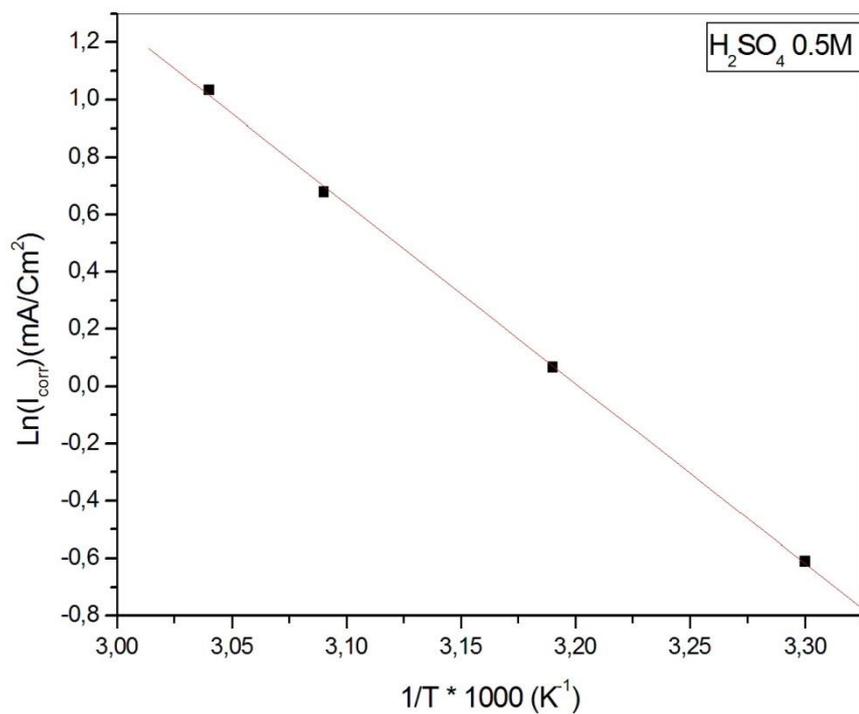


Figure III.8. Droite d'Arrhenius de l'acier doux dans 0,5M de H_2SO_4

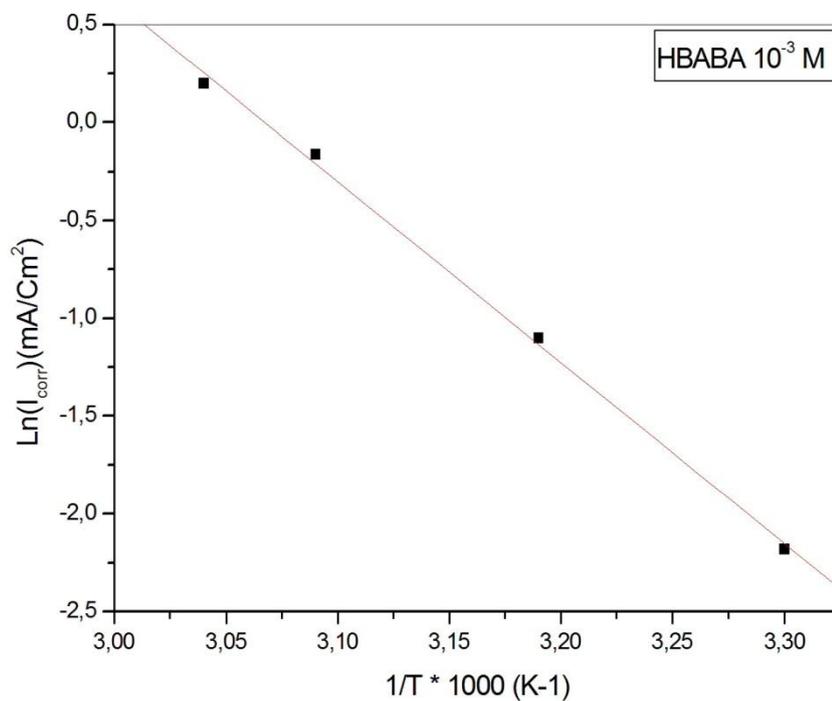


Figure III.9. Droite d'Arrhenius de l'acier doux dans 0,5M de H_2SO_4 + 10^{-3}M HBABA

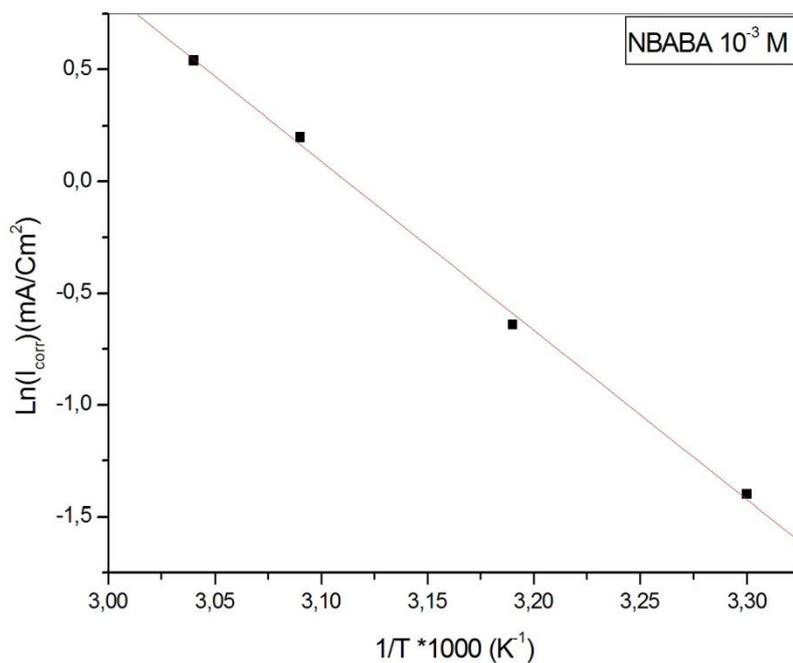


Figure III.10. Droite d'Arrhenius de l'acier doux dans 0,5M de H_2SO_4 + 10^{-3} M NBABA

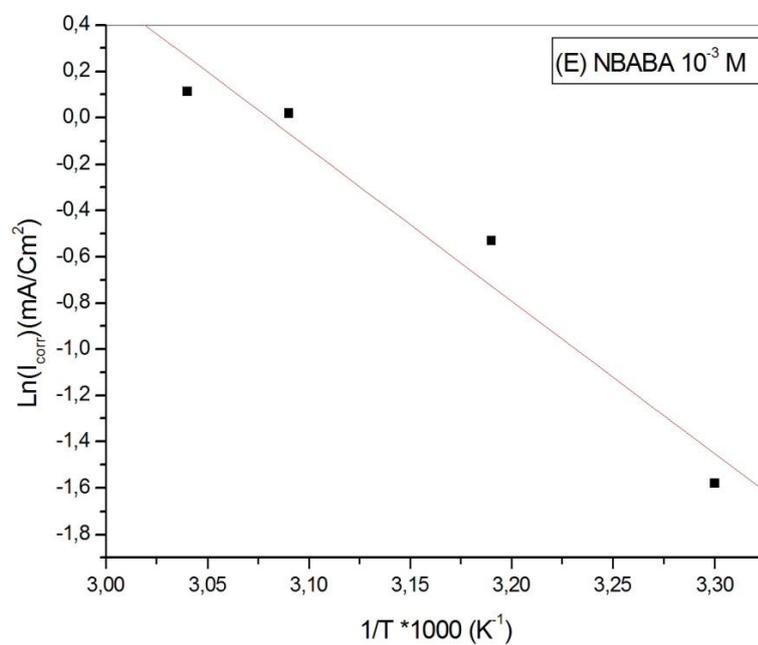


Figure III.11. Droite d'Arrhenius de l'acier doux dans 0,5M de H_2SO_4 + 10^{-3} M NBABA

Chapitre III : Résultats et discussion

La variation de $\ln I_{\text{corr}}$ en fonction de $1/T$ est une droite que ce soit en absence ou en présence de l'inhibiteur à de 10^{-3}M . En utilisant l'équation d'Arrhenius, nous avons pu déterminer les énergies d'activation correspondant à chaque cas.

Les énergies d'activation calculées pour les trois inhibiteurs sont données dans le tableau III. 5.

Tableau. III.5. Energie d'activation E_a , pour l'acier doux dans H_2SO_4 0,5 M sans et avec ajout de l'inhibiteur à 10^{-3}M .

	Concentration (M)	E_a (kJ/mol)
H_2SO_4	0,5	61,63
HBABA	10^{-3}	76,89
NBABA)	10^{-3}	61,56
(E)NBABA	10^{-3}	54,84

D'après ce tableau nous constatons que l'énergie d'activation diminue en présence de l'inhibiteur 3, augmente après ajout de l'inhibiteur 1 et reste pratiquement constante en présence de l'inhibiteur 2. Ceci nous amène à suggérer, en partant de la classification proposée par Radovico[44], que l'inhibiteur1 fait partie de la classe 1 (E_{ai} supérieure à E_a) et agit par physisorption, que l'inhibiteur 3 est de classe 2 (E_{ai} inférieure à E_a) et agit par chimisorption et que l'inhibiteur 2 fait partie des rares composés composant la classe 3 (E_{ai} égale à E_a).

III.5. Isotherme d'adsorption :

Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre 1, l'inhibition de la corrosion des métaux par les composés organiques peut être élucidée en utilisant le phénomène d'adsorption. L'adsorption est décrite par deux principaux types: l'adsorption physique et l'adsorption chimique. Tandis que l'adsorption physique nécessite la présence de charges électriques aussi bien au niveau de la surface métallique qu'au niveau des espèces présentes dans le milieu environnant, l'adsorption chimique exige un transfert ou un partage d'électrons entre les

Chapitre III : Résultats et discussion

molécules de l'inhibiteur et les orbitales "d" insaturées de la surface du métal permettant de former, respectivement, des liaisons de coordination et des liaisons covalentes. Le transfert d'électrons se fait généralement par le biais des orbitales des molécules organiques ayant des électrons faiblement liés, mais il peut se produire également par l'intermédiaire des électrons π des molécules. Ce transfert est renforcé par la présence d'hétéroatomes ayant des paires d'électrons libres, comme c'est le cas dans la plupart des inhibiteurs organiques qui possèdent au moins un groupement fonctionnel admis comme étant le centre actif de la chimisorption. Dans le cas de la présente étude, il s'agit de l'azote.

Les lois de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration de l'inhibiteur en solution pour une température donnée peuvent être décrites par des isothermes d'adsorption. Dans ces dernières, la quantité adsorbée d'une espèce « i » est souvent exprimée par le taux de recouvrement de la surface du métal (θ_i), qui représente le nombre de sites d'adsorption effectivement occupés de la surface (N_i) rapporté au nombre total de sites (N_0) par unité de surface.

$$\theta_i = \frac{N_i}{N_0} \quad (9)$$

Plusieurs modèles théoriques, cités dans le chapitre I, ont été développés pour décrire les isothermes d'adsorption.

Dans le présent travail nous avons choisi le modèle le plus simple et le plus répandu (Langmuir) qui est considéré comme étant un modèle de base. Son utilisation suppose que la surface solide contient un nombre déterminé de sites d'adsorption et que chaque site ne contient qu'une seule espèce adsorbée; de plus les molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles et tous les sites d'adsorption sont équivalents thermodynamiquement ;

l'énergie d'adsorption est donc indépendante du taux de recouvrement de la surface θ , ce qui signifie que l'énergie d'adsorption est la même pour tous les sites. Dans ce cas, le taux de recouvrement de la surface du métal est relié à la concentration de l'inhibiteur par la relation :

$$\frac{\theta}{1-\theta} = K_{ads} \cdot C_{inh} \quad (10)$$

Où K_{ads} désigne le coefficient d'adsorption et C_{inh} la concentration de l'inhibiteur dans la solution. Le réaménagement de cette relation donne :

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \quad (11)$$

Chapitre III : Résultats et discussion

La figure III.10. Montre la variation du rapport $\frac{C}{\theta}$ en fonction de la concentration en inhibiteur 1. Notre choix s'est porté sur le premier inhibiteur car il donne le meilleur taux d'inhibition.

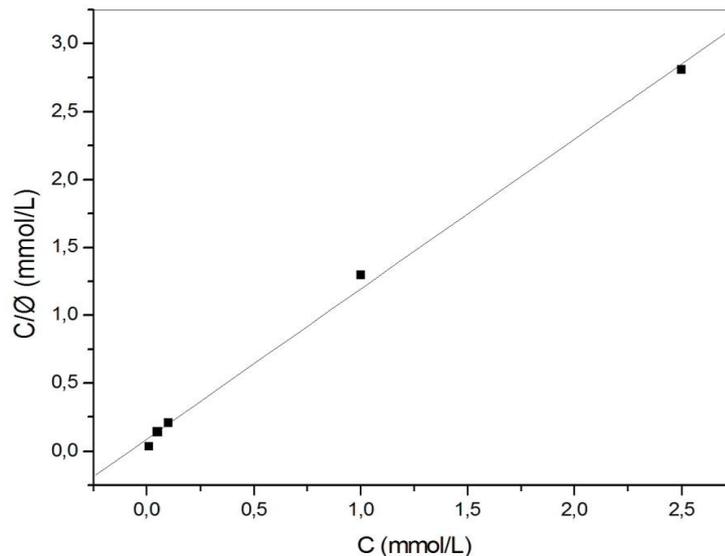


Figure III.11. Modèle de l'isotherme de l'adsorption de Langmuir de l'acier doux dans H_2SO_4 0,5M à différentes concentrations en HBABA

L'analyse de ces courbes montre que la variation du rapport C/θ en fonction de la concentration en inhibiteur est sensiblement linéaire ce qui indique que l'adsorption du HBABA sur le substrat métallique en milieu H_2SO_4 0,5M obéit au modèle de Langmuir. Le coefficient de corrélation r proche de 1 ($>0,99$), confirme la validité du modèle choisi.

La valeur de coefficient d'adsorption obtenue en extrapolant la droite à l'axe C/θ est $K=1,1 \cdot 10^4$ L/mole.

D'autres part, l'enthalpie libre d'adsorption ΔG_{ads} peut être déterminée en utilisant l'équation :

$$K = \frac{1}{55,5} \exp\left(-\frac{\Delta G_{ads}}{RT}\right) \quad (12)$$

La valeur trouvée est égale à $-33,56$ kJ/mole.

Les valeurs négatives de ΔG°_{ads} indique que le phénomène d'adsorption est spontané et que la double couche adsorbée sur la surface est stable. Soulignons que les valeurs absolues de ΔG°_{ads} , voisines de 20 kJ/mol ou inférieures, sont liées à l'adsorption physique, tandis que

Chapitre III : Résultats et discussion

celles proches de 40 kJ/mol ou supérieures témoignent de l'existence de la chimisorption. [45, 46].

La valeur absolue de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ calculée est comprise entre 20 kJ/ mol et 40 kJ/ mol montrant que cet inhibiteur s'adsorbe sur la surface métallique aussi bien physiquement que chimiquement.

CONCLUSION

L'influence de l'addition du 2-[(2-Hydroxybenzylidene)amino]benzoic acid, du 4-[(4-Nitrobenzylidene)amino]benzoic acid et du 2-[(E)-(4-Nitrobenzylidene)amino] benzoic acid sur la corrosion de l'acier doux en milieu H_2SO_4 0,5M a été menée en utilisant la méthode potentiodynamique. Cette étude nous permet de faire les conclusions suivantes :

- Le HBABA est le plus performant aux concentrations élevées. La valeur de taux d'inhibition augmente avec sa concentration et atteint l'ordre de 89 %. Toutefois et aux concentrations plus basses c'est plutôt le (E) NBABA qui donne les meilleurs résultats.
- L'ajout de ces inhibiteurs au milieu agressif entraîne une diminution des densités des courants aussi bien qu'anodiques que cathodiques et un déplacement sensible du potentiel d'abandon vers les valeurs nobles surtout dans le cas du (E) NBABA. Il a été constaté aussi que les composés organiques testés peuvent être classés comme des inhibiteurs mixtes avec toutefois une tendance anodique. L'inhibiteur (E) NBABA peut être classé comme inhibiteur anodique.
- Le pouvoir inhibiteur du (E) NBABA dépend de la température ; elle augmente avec l'augmentation de la température.
- Le taux d'inhibition du HBABA diminue avec la température.
- Le HBABA s'adsorbe à la surface de l'acier en obéissant au modèle de Langmuir.
- L'adsorption du HBABA sur la surface de l'acier doux se fait vraisemblablement par chimisorption et physisorption
- Le remplacement du groupe OH par le groupe NO_2 semble affecter l'efficacité inhibitrice et le mode d'adsorption.
- La position du groupement carboxylique ne semble pas avoir un effet notable sur l'efficacité inhibitrice.

Notons enfin qu'il est souhaitable que ce travail soit complété par des mesures d'impédance électrochimique, par une caractérisation de surface et par un calcul théorique pour mieux élucider le mode d'action des inhibiteurs étudiés.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Paul-Louis FABRE, O.REYNES, électrochimie résumé de cours et exercices corrigés, ellipses 214.
- [2]. D. LANDOLT, *Corrosion et chimie de surfaces des métaux (Traité des matériaux)*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, (1993) 165-205.
- [3] H.E. Waldrip, *Present day Aspects of Condensate Well Corrosion*. Corrosion, 4,(1948) 611.
- [4] E.Hammer Norman, *Scope and importance of inhibitor technology*, Nathan, Houston, NACE Corrosion Inhibitors, USA: National Association of Corrosion Engineers,(1973) 28.
- [5] *NACE Glossary of Corrosion Terms*. Materials Protection,4 , 1,(1965) 79.
- [6] E. Heitz, *Proc. 4th European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Ann, Univ. Ferrara, Italy, N. S. Sez. V, Suppl. 6, (1975) 432.
- [7] D. Landolt, *Corrosion et Chimie de Surface des Métaux*, 1st Edition, Alden Press, Oxford, (1993) 489.
- [8] C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pebère, *Inhibiteurs de corrosion, Corrosion et Anticorrosion (pratique industrielle)*, Hernès Science Publications, Paris, (2002) 245.
- [9] I.L. Rozenfeld, *Corrosion Inhibitors*, McGraw-Hill, (1981).
- [10] C.C. Nathan, *Corrosion Inhibitors*, NACE, Houston, (1973).
- [11] S. Locquet, M. Lagrenée, J. Bonnans, F. Bentiss, Patent Wo, (2002) 10179.
- [12] E. Schaschl, *NACE Corrosion Inhibitors*, USA, National Association of Corrosion Engineers, (1973) 28.
- [13] J.G.N. Thomas, *5th European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Ann. Univ. Ferrara, Italy, (1980) 453.
- [14] L.I. Antropov, *1st International Congress on Metallic Corrosion*, Butterworth's, London, (1962)147.
- [15] N.Hackerman, A.C. Makrides, J. of Ind. And. Eng. Chem. 46, (1954) 523.
- [16] E. McCafferty, *Corrosion Control by Coatings*, H. Leidheiser editor, Science Press, Princeton, N.J. (1979) 279.
- [17] G. TrabANELLI, *Corrosion Mechanisms*, F. Mansfeld editor, Marcel Dekker, New York, (1987) 119.
- [18] E. Schaschl, *Methods for evaluation and testing of Corrosion Inhibitor*, In :Ed. By C.C.Nathan, Nace Houston, (1973) 28.

- [19] L.Larabi, *Thèse de doctorat d'état*, Université de Tlemcen(2004),Algerie.
- [20] N.Hackerman, H.R.Schimidts, *Corrosion*,5 (1949) 1161.
- [21] D. Landolt, *Corrosion et Chimie de Surface des Métaux*. Traité des matériaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1993).
- [22] W. Machu, *Proc. 3rd European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Ann. Univ.Ferrara, Italy, Suppl. 5 (1971) 107.
- [23] A. Benyaich, M. Roch, J. Pagetti, M.Troquet, *Matériaux et Techniques*,76, (1988) 36.
- [24] A.A. Aksut, W.J. Lorenz, F. Mansfeld, *Corros.Sci.*, 22, (1982) 611.
- [25] M.Bartos et N.Hakcerman, *J. Electrochem. Soc.*, 139 (1992) 3428.
- [26] H.C.Kuo, K.J.Noka, *J. Electrochem. Soc.*, 125 (1988) 853.
- [27] D.R.McFarlane, S.I.Smedley, *J. Electrochem. Soc.* 133 (1986) 2240.
- [28] Y.Freng, K.S.Siow, W.K.Teo, A.K.Hseich, *Corros. Sci.*, 41 (1999) 829.
- [29] F.Bentiss, M.Lagreneee, M.Traisnel, J.C.Hornez, *Corros. Sci.*, 41 (1999) 789.
- [30] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, M. Christov, *Corros. Sci.*, 45, (2003) 33.
- [31] G.K. Gomma, *Mat. Chem. Phys.*, 52, (1998) 200.
- [32] G.K. Gomma, *Mat. Chem. Phys.*, 55, (1998) 131.
- [33] A. Chetouani, K. Medjahed, K.E. Sid-Lakhdar, *Corros. Sci.*, 46, (2004) 2421.
- [34] H. Hassan, *Electrochim. Acta.*, 53, (2007) 1722.
- [35] M. M. Singh, A. Gupta, *Bull. Electrochem.*,12, (1996) 511.
- [36] M. H. Wahdan, A. A. Hermas, M. S. Morad, *Mat. Chem. Phys.*, 76, (2002) 111.
- [37] S. T. Arab, E. A. Noor, *Corrosion (NACE) February*, (1993) 122.
- [38] Z. Jiang, J. Wang, Q. Hu, S. Huang, *Corros. Sci.*, 37, (1995) 1245.
- [39] S. S. Abd El-Rehim. S. A. M. Refaey, F. Taha, M. B. Saleh, R. A. Ahmed, *J. Appl. Electrochem.*, 31, (2001) 429.
- [40] S. T. Arab, A. M. Al-Turkustani, *Inter. J. Chem.*,12, (2002) 249.
- [41] H.-L. Wang, H.-B.Fan, J.-S.Zheng, *Mat. Chem. Phys.*, 77, (2003) 655.
- [42] M. Bouklah , N. Benchat , B. Hammouti , A. Aouniti , S. Kertit , *Mater. Letters*, 60, (2006) 1901.
- [43] A. Chetouani, B. Hammouti, T. Benhadda, M. Daoudi, *App. Surf. Sci.*, 249, (2005) 375.
- [44] O. Radovico, *Proc. 7th European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Ann. Univ. Ferrara, Italy, (1990) 330.
- [45] F.M. Donahue, K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, 112, (1965) 886.
- [46] E. Kamis, F. Bellucci, R.M. Latanision, E.S.H. El-Ashry, *Corrosion*,47, (1991) 677.

ملخص

الغرض من هذا العمل هو دراسة السلوك الكهروكيميائي للفولاذ الطري في حامض الكبريتيك في غياب وجود ثلاثة موانع للتآكل تنتمي لعائلة hydrazones. من هذه الدراسة تم الحصول على عدد من المعلومات. إستخدمنا الطريقة البوطونسيو ديناميكية لتحديد كثافة تيار تآكل الفولاذ و بالتالي الفعالية المانعة للتآكل. وقد سمحت دراسة تأثير درجة الحرارة بتحديد قيم طاقة التنشيط في غياب و وجود مثبطات. وعلاوة على ذلك، بينت دراستنا أن امتصاص المانع الأكثر فعالية يتبع نموذج لنجموير (Langmuir). مما سمح لنا حساب قيمة حرارة الامتزاز.

الكلمات المفتاحية: التآكل، الفولاذ الطري، حمض الكبريتيك، الطريقة البوطونسيو ديناميكية.

Résumé

Le but de ce travail est d'étudier le comportement électrochimique d'un acier doux dans l'acide sulfurique en absence et en présence de trois inhibiteurs de la famille d'hydrazones.

À partir de cette étude un certain nombre des paramètres ont été obtenus. Nous avons utiliser la méthode potentiodynamique pour déterminer la densité du courant de corrosion de l'acier en milieu acide et par conséquent le taux d'inhibition. L'étude de l'effet de la température nous a permis de déterminer les valeurs de l'énergie d'activation en absence et en présence des inhibiteurs. Par ailleurs, notre étude a révélé que l'adsorption de l'inhibiteur le plus efficace suit le modèle de Langmuir. La valeur de l'enthalpie libre d'adsorption a été également calculée.

MOTS- CLES: corrosion, acier doux, acide sulfurique, méthodes potentiodynamique.

Abstract

The purpose of this work is to study the electrochemical behavior of a mild steel in sulfuric acid in the absence and presence of three inhibitors of the hydrazone family.

From this study a number of parameters were obtained. We used the potentiodynamic method to determine the density of the corrosion current of steel in an acid medium and consequently the inhibition efficiency. The study of the effect of temperature allowed us to determine the values of activation energy in the absence and in the presence of the inhibitors. Moreover, our study revealed that the adsorption of the most effective inhibitor follows the Langmuir model. The value of the free enthalpy of adsorption was also calculated.

Key words: Corrosion, mild steel, sulfuric acid, potentiodynamic methods.