

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

N° d'ordre : 174 / DS / 2018

Série : 22 / CH / 2018

THESE

PRESENTEE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE DOCTORAT EN SCIENCES

SPECIALITE : CHIMIE

OPTION : CHIMIE ANALYTIQUE ET PHYSIQUE

THEME

**ETUDE DU POUVOIR DES INHIBITEURS AMINES SUR LA CORROSION DES
ACIERS EN MILIEU ACIDE**

PRESENTEE PAR

SAID MOHAMED ELHADI

Devant Le Jury :

Président : MINA BOULKROUNE MCA. Université Des Frères Mentouri Constantine

Rapporteur : AISSA CHIBANI Prof. Université Des Frères Mentouri Constantine

Examineurs : TAHAR DOUADI Prof. Université de Sétif-1

SALAH CHAFAA Prof. Université de Sétif-1

Soutenu publiquement le : 17 / 10 / 2018

En hommage à la mémoire de mon cher père et ma très chère maman

A mes frères, mes sœurs

A tous mes collègues et amis.

Remerciements

Ces travaux de recherches ont été effectués au sein de l'Unité de recherche CHEMS laboratoire d'électrochimie à l'université des frères Mentouri Constantine 1. sous la direction de Monsieur le Professeur A.CHIBANI

Je remercie mon directeur de thèse, le Professeur A. CHIBANI pour m'avoir dirigé pendant ces années malgré ses obligations. Merci de m'avoir encadré et soutenu pendant tout ce temps.

J'adresse mes sincères remerciements à M. Le professeur C. MAOUTS du département de chimie de l'université des frères Mentouri-Constantine 1 d'avoir accepté de présider ce jury, à Messieurs les professeurs T. DOUADI et S. CHAFAA à l'Université de Sétif-1, et Mademoiselle M. BOULKROUNE, MCA à l'université des frères Mentouri Constantine 1, qui ont accepté de juger ce travail et pour les discussions fructueuses.

Je remercie le Docteur A.BOURAIOU qui a su, de manière très pédagogique, me donner d'excellents conseils dans les moments difficiles de cette thèse. et qui m'a toujours procuré en un temps record les articles dont j'avais besoin. Je remercie également à Monsieur B.MEZHOUD MAB à l'université de Jijel pour les discussions fructueuses, son enthousiasme et son dynamisme.

Je tiens à remercier le Professeur S. BOUACIDA de l'unité de recherche CHEMS pour avoir effectué les analyses de RX

Je remercie le professeur H. Zaiter de l'unité de recherche CHEMS pour avoir effectué l'étude théorique.

Mes sincères remerciements vont aussi à tous les membres du laboratoire, Y.Boulehlibe, F. Louafi, H. Seminras, M.SAHRAOUI, F.SOUIAD, M. Bouchuite, E.Lamar, F.Sahki.

Résumé

L'emploi des inhibiteurs est une des méthodes les plus utilisées pour protéger les métaux contre la corrosion, en particulier en milieu acide. la plupart des inhibiteurs sont des composés organiques contenant des hétéroatomes comme l'azote, le soufre et l'oxygène. ils agissent par adsorption sur la surface métallique. Les composés hétérocycliques tels que les sels imidazole et quinoléine sont de bons produit pour cet usage. L'objectif du travail de cette thèse a été évaluer les propriétés inhibitrices de corrosion de l'acier en milieu acide sulfurique 0.5 M par deux familles de sels organique : imidazolium et quinolinium , Dans la première partie du travail, nous avons étudié l'influence de la concentration et de la température sur les processus de corrosion de l'acier doux en milieu H_2SO_4 0.5 M en absence et en présence des inhibiteurs imidazolium par des mesures électrochimiques : courbes de polarisation et spectroscopie d'impédance électrochimique.

La deuxième partie de ce travail a été consacrée à L'étude du comportement électrochimique des trois types d'aciers en présence et en absence des deux inhibiteurs quinolinium en milieu acide.

Mots clés : inhibiteur de corrosion, acier , imidazole, quinoléine.

Abstract

The use inhibition is one of the most practical method for the protection of metals against corrosion, especially in acidic media. Most of the well known inhibitors are organic compounds containing heteroatoms such as nitrogen, sulphur and oxygen. they act by adsorption on the metal surface. heterocyclic compounds, such as salt imidazol and quinoline are expected to be useful for this purpose. This work is devoted to the corrosion inhibition of steel in 0.5 M sulfuric acid medium by two family the salt organic from: imidazolium and quinolinium. the first part of this work studies the influence of concentration and temperature on the corrosion process of mild steel in 0.5 M H₂SO₄ acid medium in the absence and in the presence of inhibitors imidazolium by electrochemical measurements : polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy. and thus to determine the adsorption mechanisms.

The second part of this work was devoted to the study of the comportment electrochemical the three types of steel in the absence and in the presence of inhibitors quinolinium.

Key words: inhibitor of corrosion, steel , imidazolium, quinolinium.

الملخص

استعمال موانع التآكل هي الطريقة الأكثر استعمالاً لحماية المعادن من التآكل. خاصة في الأوساط الحمضية. أغلب هذه الموانع هي مركبات عضوية تحتوي على ذرات مختلفة مثل الأزوت ، الكبريت و الأوكسجين. والتي تتفاعل بالادمصاص على سطح المعدن. المركبات الحلقية ذات الذرات المختلفة مثل أملاح الأميديزول و الكينولين هي من أفضل المرشحين لهذا الاستعمال. الهدف من هذا العمل هذه المذكرة هو تقييم خصائص منع التآكل الفولاذ في وسط من حمض كبريت 0.5 مول /ل وذلك بعائلتين من الأملاح العضوية : الأميديزوليوم و الكينولينيوم. في جانب الأول من هذا العمل، دراسة تأثير التركيز و الحرارة على طريقة تآكل الفولاذ في وسط من حمض H_2SO_4 0.5 M بعدم و وجود موانع الأميديزوليوم هذه الدراسة تمت بقياسات الكهروكيميائية : منحنيات الاستقطاب و طيف الممانعة الكهروكيميائية. وإيجاد آلية الأدمصاص.

الجانب الثاني من هذا العمل هو دراسة السلوك الكهروكيميائي لثلاث أنواع من الفولاذ بعدم و وجود موانع الكينولينيوم.

كلمات المفتاح : موانع التآكل، الفولاذ، الأميديزوليوم، الكينولينيوم.

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I	4
Partie I : Corrosion	5
I.1. Définition de la corrosion	6
I.2. Morphologie de la corrosion	6
I.2.1. Corrosion uniforme ou généralisée	6
I.2.2. Corrosion localisée	6
I.3. Processus de corrosion	8
I.4. Moyens de protection contre la corrosion	10
I.4.1. La prévention par une forme adaptée de la pièce	10
• Elimination des zones humides	10
• Réduction de L'effet d'érosion du fluide dans la canalisation	10
I.4.2 Remède au couplage galvanique	10
• Utilisation des joints isolants	11
• Utilisation des pièces échangeables	11
I.4.3. Protection par revêtements	11
• Protection par revêtements métalliques	11
• Revêtements inorganiques non métalliques	12
• Protection par revêtements organiques	13
I.4.4 Protection par les inhibiteurs de corrosion	13
I.4.5 Protection contre la corrosion par courant vagabond	13
I.4.6 Protection cathodique	14
I.4.7 Protection anodique	15
Partie II : les inhibiteurs de corrosion	16
II.1. Définition	17
II.2. Propriétés	17
II.3. L'utilisation des inhibiteurs de corrosion	18
II.3.1. Conditions d'utilisation	18
II.3.2. Fonctions essentielles	18
II.3.3. Utilisations industrielles courantes	18
II.4. Les classes des inhibiteurs :	19
II.4.1. Selon leur composition chimique :	20

• Les inhibiteurs organiques	20
• Les inhibiteurs minéraux	20
II.4.2. Selon la nature électrochimique du processus	20
• Inhibiteurs anodiques	21
• Inhibiteurs cathodiques	21
• Inhibiteurs mixtes	22
II.4.3. Selon leur mode d'action :	23
• Les inhibiteurs d'adsorption	23
- Adsorption physique	23
- Chimisorption	24
II.4.4. Les inhibiteurs passivants.	25
II.5. Influence de la concentration sur l'effet inhibiteur	26
• Langmuir	26
• Temkin	27
II.6. Les inhibiteurs spécifiques azotés aux métaux ferreux en milieu acide	27
Partie III : Méthodes électrochimiques appliquées à la corrosion	33
Techniques stationnaires	
III.1. Instrumentation électrochimique utilisée pour étudier la corrosion	34
III.1.1 Contrôle de la polarisation de l'interface	34
III.1.2 Mesure du potentiel et du courant	34
III.1.2.1 Mesure du potentiel	35
III.1.2.2 Mesure du courant	35
III.2. Mesure globale des vitesses de corrosion	36
III.2.1 Processus de transfert de charge	36
III.2.1.1 Loi de Faraday	37
III.2.1.2 Transfert de charge	37
III.2.1.3 Diffusion	39
III.2.1.4 Cinétique mixte	40
III.2.2 Courbes de polarisation	40
III.2.3 Tracé de la courbe de polarisation	42
III.3. Exemples d'application	43
Parie IV : Techniques dynamiques	45
Étude de la corrosion par impédance électrochimique	

IV.1	Mesure de l'impédance	46
IV.2	Généralités sur l'interprétation des mesures d'impédance	47
IV.2.1	Circuit électrique équivalent	47
VI.2.2	Impédance faradique	48
IV.2.2.1	Équation d'évolution	48
IV.2.2.2	Linéarisation	48
IV.2.2.3	Réponse à un échelon de potentiel	50
IV.2.2.4	Réponse à une perturbation sinusoïdale de potentiel	50
IV.2.2.5	Impédance électrochimique	51
IV.3	Résistance de polarisation et résistance de transfert : vitesse de corrosion	52
IV.4	Exemples d'utilisation de l'impédancemétrie	55
	Références bibliographiques	57
	Chapitre II	61
	Partie I : Synthèse des Liquides Ioniques	62
I. 1.	Étude bibliographie	63
I. 1.1	Généralités sur liquides ioniques	63
I.1.1.1	Définition	63
I. 1.1.2	Synthèses	64
I. 1.1.2.1	Réaction de quaternisation du noyau imidazole	64
I.1.1.2.	Nomenclature et acronymes des LI	65
I.2.	Mode opératoire	66
I.3.	Caractérisation	68
	Partie II : Conditions expérimentales	71
II.1.	Matériau	72
II.2.	Solution	72
II.3.	Etude gravimétriques	72
II.4.	Etude électrochimiques	73
II.4.1.	Cellule électrochimique	73
II.4.2.	Electrode de travail	73
II.4.3.	Electrode de référence et contre-électrode	73
II.4.4.	Suivi de potentiel de corrosion	74
II.4.5	Impédance électrochimique	74
II.4.6.	Courbes courant-tension	74

Références	75
Chapitre III	77
Partie I : Etude de l'inhibition de l'acier doux par sels imidazolium	78
I.1- L'effet de la concentration	79
I.1.1- Etude gravimétrique	79
I.1.2- Evolution du potentiel libre	80
I.1.3 - Courbes de polarisation	80
I.1.4- Spectroscopie d'impédance électrochimique	84
I.2. Effet de la température	87
I.3 Isothermes d'adsorption	93
I.4 Etude Computationnel	96
I.5 mécanisme d'inhibition	99
Partie II : Etude de l'inhibition de trois types d'acier par sels quinolinium	102
II.1. Etude du comportement de l'acier E24 en milieu H₂SO₄ 0.5M et en présence des l'inhibiteurs I et II.	103
1.1 Influence de la concentration	103
1.1.a les courbes de polarisation	103
1.1.b. Diagrammes d'impédance électrochimiques	105
1.2. Isotherme d'adsorption	107
1.3. Effet de la température sur l'action inhibitrice des produits étudiés	109
II.2. Etude du comportement de l'acier XC38 en milieu H₂SO₄ à 0.5 M en présence d'inhibiteurs I et II.	111
2.1. Influence de la concentration	111
2.1.a. Courbes de polarisation	111
2.1.b. Diagrammes d'impédance électrochimiques	113
2.2 isothermes d'adsorption	116
2.3. Effet de la température sur l'action inhibitrice des produits étudiés	117
II.3. Etude du comportement de l'acier NC35 en milieu H₂SO₄ à 0.5 M en présence des inhibiteurs I et II.	121
3.1. Influence de la concentration	121
3.1.a. Courbes de polarisation	121
3.1.b. Diagrammes d'impédance électrochimiques	122
3.2 - Isotherme d'adsorption	125

3.3 Effet de la température sur l'action inhibitrice des produits étudiés	126
II.4. Comparaison entre différents types d'acier	130
Référence	134
Conclusion générale	137

Table des figures

CHAPITRE I

Partie I : Corrosion

Figure I.1. Morphologie de la corrosion.	7
Figure I.2. Représentation schématique de quelques types d'attaque localisée.	7
Figure I.3. Représentation schématique de la dissolution du fer	8
Figure I.4. Diagrammes potentiel-pH du fer en milieu chloruré.	10
Figure I.5. Corrosion en présence de revêtements métalliques plus nobles (a), et moins nobles (b) que le substrat.	12

Partie II : les inhibiteurs de corrosion

Figure II.1: Formation des couches barrières (A) cathodiques et (B) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.	21
Figure II.2. Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion.	22
Figure II.3. Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.	23

Partie III : Méthodes électrochimiques appliquées à la corrosion

Techniques stationnaires

Figure.III. 1. Exemples de schéma d'un (a) potentiostat et (b) galvanostat (dans ce circuit, il faut que $R_0 \cdot R_2 = R_1 \cdot R_3$).	34
Figure. III.2. Différents schémas de mesure du courant traversant une électrode.	35
Figure. III.3. Réaction électrochimique à l'interface métal/électrolyte.	36
Figure III.4. Profil de potentiel entre les états oxydé et réduit.	39
Figure III.5. Courbe de polarisation $\log(j) - E$ au voisinage de E_{corr} .	41
Figure III.6 Courbes $\log(j) - E$ dans NaCl 3 % en présence de S^{2-} : électrode fixe.	44
Figure III.7. Courbe de polarisation d'une électrode de cuivre immergée dans NaCl 3 % + S^{2-} 10 ppm (a) coordonnées linéaires et (b) semi-logarithmiques.	44

Partie IV : Techniques dynamiques

Figure IV.1. Exemple de mesure d'impédance au potentiel de corrosion ($I = 0$) à l'aide d'un galvanostat (si $R_0 \cdot R_2 = R_1 \cdot R_3$) et d'un analyseur de réponse en fréquence.	47
Figure IV.2. Circuit de Randles.	48

Figure IV.3 Diagramme de Nyquist du circuit de Randles.	48
Figure IV.4. Évolution de l'échelon ΔE (t) en échelon et ΔX (t) en fonction du temps.	49
Figure IV.5. Courbe de polarisation et taux de recouvrement cathodique pour une électrode de Fe dans H_2SO_4 1 M + butyne-2-diol-1,4 1 mM, pour une vitesse de balayage du potentiel $dE/dt = 16 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ au voisinage de E_{corr} .	53
Figure IV.6. Diagramme d'impédance d'une électrode sur laquelle se déroule un processus de corrosion avec deux processus de relaxation [équation (Eq.IV.21)].	54
Figure IV.7. Diagrammes d'impédance obtenus après 2 h d'immersion ; Cu NaCl 3 % pH = 9,25 + BiTA 0,1 ou 10 mM.	56

CHAPITRE II

Partie I : Synthèse des sels organiques

Figure I.1. Les LI, un sous-ensemble des sels fondus	63
Figure I.2. Le spectre RMN 1H ont été enregistrés dans D_2O pour 3-diméthyl-2-hydroxyméthylimidazolium (I).	68
Figure I.3. Le spectre RMN 1H ont été enregistrés dans D_2O pour 1,3-diméthyl-2-hydroxyméthylbenzimidazolium (II).	69
Figure I.4. Représentation ORTEP du composé $[mmbimOH]^+$, I^- (II).	70

Partie II : Conditions expérimentales des Techniques d'étude de corrosion

Figure II.1 Schéma du dispositif expérimental utilisé lors des mesures électrochimiques.	73
---	----

CHAPITRE III

Partie I : Etude de l'inhibition de l'acier doux par sels imidazolium

Figure I.1. L'évolution du potentiel libre pour l'acier immergé en solution de H_2SO_4 0.5 M sans et avec des inhibiteurs I et II.	80
Figure I.2. Courbes de polarisation de l'acier dans H_2SO_4 0.5M à différentes concentrations de $[dimOHmIm]^+$, I^- (I) à 25°C.	81
Figure I.3. Courbes de polarisation de l'acier dans H_2SO_4 0.5M à différentes concentrations de $[dimOHmBim]^+$, I^- (II) à 25°C.	81
Figure I.4. Diagrammes de Nyquist de l'acier doux dans H_2SO_4 0.5 M à différentes concentrations des inhibiteurs I à 25°C (les traits pleins montrent des résultats de fit)	84
Figure I.5. Diagrammes de Nyquist de l'acier doux dans H_2SO_4 0.5 M à différentes	84

concentrations des inhibiteurs II à 25°C (les traits pleins montrent des résultats de fit)

Figure I.6. Diagrammes de Bode de l'acier doux dans H₂SO₄ 0.5 M à différentes concentrations des inhibiteurs I à 25°C. 85

Figure I.7. Diagrammes de Bode de l'acier doux dans H₂SO₄ 0.5 M à différentes concentrations des inhibiteurs II à 25°C. 85

Figure I.8. Modèle du circuit équivalent utilisés pour l'interface acier/ H₂SO₄ 0.5M et l'interface acier/ H₂SO₄ 0.5M + inhibiteur 86

Figure I.9: courbes de polarisation obtenues pour l'acier dans une solution de H₂SO₄ 0.5 M à différentes températures. 88

Figure I.10 : courbes de polarisation obtenues pour l'acier dans une solution H₂SO₄ 0.5 M en présence de l'inhibiteur I à une concentration 1 mM et à différentes températures. 89

Figure I.11 : courbes de polarisation obtenues pour l'acier dans la solution H₂SO₄ 0.5 M en présence de l'inhibiteur II à une concentration 1 mM et à différentes températures. 89

Figure I.12. La variation du $\ln(I_{corr})$ en fonction de l'inverse de la température pour l'acier doux en milieu H₂SO₄ 0.5 M pour les inhibiteurs I et II, à concentration de 1mM. 92

Figure I.13. La variation du $\ln(I_{corr}/T)$ en fonction de l'inverse de la température pour l'acier en milieu H₂SO₄ 0.5 M pour les inhibiteurs I et II, à une concentration de 1mM. 93

Figure I.14: Isothermes d'adsorption de Langmuir obtenus pour l'acier doux dans une solution de H₂SO₄ 0.5M en présence des inhibiteurs I et II (obtenues à partir des courbes de polarisation) à 25 °C. 94

Figure I.15 : Isothermes d'adsorption de Tamkin obtenus pour l'acier doux dans une solution de H₂SO₄ 0.5M en présence des inhibiteurs I et II (obtenues à partir des courbes de polarisation) à 25 °C. 95

Figure I.16 : Isothermes d'adsorption de Framkin obtenus pour l'acier doux dans une solution de H₂SO₄ 0.5M en présence des inhibiteurs I et II (obtenues à partir des courbes de polarisation) à 25 °C. 95

Figure I.17. HOMO et LUMO pour les inhibiteurs I et II par de Hybride /B3LYP/TZP. 98

Figure I.18. Les charge densité pour les inhibiteurs I et II par Hybride /B3LYP/TZP. 99

Figure I.19. Représentation ORTEP du composé [mmimOH] ⁺ , I ₃ ⁻ .	100
Figure I.20. Variation d'efficacité inhibitrice d'inhibiteur I avec âge de solution.	101
Partie II : Etude de l'inhibition de trois types d'acier par sels quinolinium	
Figure II.1. Figure II.1. Courbes de polarisation de l'acier E24 dans H ₂ SO ₄ 0.5 M à différentes concentrations de l'inhibiteur III.	103
Figure II.2. Figure II.1. Courbes de polarisation de l'acier E24 dans H ₂ SO ₄ 0.5 M à différentes concentrations de l'inhibiteur IV.	104
Figure II.3. Diagrammes de Nyquist de l'acier E24 dans H ₂ SO ₄ 0.5 M sans et avec addition de différentes concentrations de l'inhibiteur III à 25°C.	105
Figure II.4. Diagrammes de Nyquist de l'acier E24 dans H ₂ SO ₄ 0.5 M sans et avec addition de différentes concentrations de l'inhibiteur IV à 25°C.	105
Figure II.5. Diagrammes de Bode de l'acier E24 dans une solution 0.5 M H ₂ SO ₄ sans et avec l'inhibiteur III.	106
Figure II.6. Diagrammes de Bode de l'acier E24 dans une solution 0.5 M H ₂ SO ₄ sans et avec l'inhibiteur IV.	106
Figure II.7. Isothermes d'adsorption de Langmuir de l'acier E24 dans H ₂ SO ₄ 0.5 M en présence des inhibiteurs III et IV (obtenues à partir de courbes de polarisation) à 25 °C.	108
Figure II.8. Isothermes d'adsorption de Tamkin de l'acier E24 dans H ₂ SO ₄ 0.5 M en présence des inhibiteurs III et IV (obtenues à partir de courbes de polarisation) à 25 °C.	108
Figure II.9. Isothermes d'adsorption de Framkin de l'acier E24 dans H ₂ SO ₄ 0.5 M en présence des inhibiteurs III et IV (obtenues à partir de courbes de polarisation) à 25 °C.	109
Figure II.10. Courbe de polarisation obtenue pour l'acier E24 dans la solution H ₂ SO ₄ 0.5 M et à différentes températures.	109
Figure II.11. Courbe de polarisation obtenus pour l'acier en préséance de l'inhibiteur IV à une concentration égale 1 mM et à différentes températures.	110
Figure II.12. La variation de ln (<i>I</i> _{corr}) en fonction de l'inverse de la température pour l'acier E24 en milieu H ₂ SO ₄ 0.5 M et pour l'inhibiteur IV , à une concentration de 1mM.	111
Figure II.13. Courbes de polarisation de l'acier XC38 dans H ₂ SO ₄ 0.5 M à différentes concentrations de l'inhibiteur III.	112

Figure II.14. Courbes de polarisation de l'acier XC38 dans H ₂ SO ₄ 0.5 M à différentes concentrations de l'inhibiteur IV.	112
Figure II.15. Diagrammes de Nyquist de l'acier XC38 dans H ₂ SO ₄ 0.5 M sans et avec différentes concentrations de l'inhibiteur III à 25°C.	114
Figure II.16. Diagrammes de Nyquist de l'acier XC38 dans H ₂ SO ₄ 0.5 M sans et avec différentes concentrations de l'inhibiteur IV à 25°C.	114
Figure II.17. Diagrammes de Bode de l'acier XC38 dans une solution H ₂ SO ₄ 0.5 M sans et avec de l'inhibiteur III.	115
Figure II.18. Diagrammes de Bode de l'acier XC38 dans une solution H ₂ SO ₄ 0.5 M sans et avec de l'inhibiteur IV.	115
Figure II.19. Isothermes d'adsorption de Langmuir de l'acier XC38 dans H ₂ SO ₄ 0.5 M en présence des inhibiteurs III et IV (obtenues à partir de courbes de polarisation) à 25 °C.	116
Figure II.20. Isothermes d'adsorption de Temkin de l'acier XC38 dans H ₂ SO ₄ 0.5 M en présence des inhibiteurs III et IV (obtenues à partir de courbes de polarisation) à 25 °C.	117
Figure II.21. Isothermes d'adsorption de Frankin de l'acier XC38 dans H ₂ SO ₄ 0.5 M en présence des inhibiteurs III et I (obtenues à partir de courbes de polarisation) à 25 °C.	117
Figure II.22. Courbe de polarisation obtenue pour l'acier XC38 dans la solution H ₂ SO ₄ 0.5 M et à différentes températures.	118
Figure II.23. Courbe de polarisation obtenue pour l'acier XC38 dans la solution H ₂ S ₄ 0.5 M en préséance de l'inhibiteur III à une concentration de 1 mM et à différentes températures.	118
Figure II.25. Courbe de polarisation obtenue pour l'acier XC38 dans la solution H ₂ SO ₄ 0.5M en préséance de l'inhibiteur IV à une concentration de 1 mM et à différentes températures.	119
Figure II.26. La variation du ln (<i>I</i> _{corr}) en fonction de l'inverse de la température pour l'acier XC38 en milieu H ₂ SO ₄ 0.5 M pour les inhibiteurs II et IV, à une concentration de 1mM.	120
Figure II.27. Courbes de polarisation de l'acier NC35 dans H ₂ SO ₄ 0.5 M à différentes concentrations de l'inhibiteur III.	121
Figure II.28. Courbes de polarisation de l'acier NC35 dans H ₂ SO ₄ 0.5 M à	121

différentes concentrations de l'inhibiteur IV.

Figure II.29. Diagrammes de Nyquist de l'acier NC35 dans H₂SO₄ 0.5 M sans inhibiteur à 25°C. 123

Figure II.30. Diagrammes de Nyquist de l'acier NC35 dans H₂SO₄ 0.5 M avec différentes concentrations de l'inhibiteur III à 25°C. 123

Figure II.31. Diagrammes de Nyquist de l'acier NC35 dans H₂SO₄ 0.5 M avec différentes concentrations de l'inhibiteur IV à 25°C. 124

Figure II.32. Diagrammes de Bode de l'acier NC35 dans une solution de H₂SO₄ 0.5 M sans et avec inhibiteur III. 124

Figure II.33. Diagrammes de Bode de l'acier NC35 dans une solution de H₂SO₄ 0.5 M sans et avec inhibiteur IV. 124

Figure II.34. Isothermes d'adsorption de Langmuir de l'acier NC35 dans H₂SO₄ 0.5 M en présence des inhibiteurs III et IV (obtenues à partir des courbes de polarisation) à 25 °C. 125

Figure II.35. Isothermes d'adsorption de Tamkin de l'acier NC35 dans H₂SO₄ 0.5 M en présence des inhibiteurs I et II (obtenues à partir des courbes de polarisation) à 25 °C. 126

Figure II.36. Isothermes d'adsorption de Framkin de l'acier NC35 dans H₂SO₄ 0.5 M en présence des inhibiteurs III et IV (obtenues à partir des courbes de polarisation) à 25 °C. 126

Figure II.37. Courbe de polarisation obtenues pour l'acier NC35 en milieu H₂SO₄ 0.5 M et à différentes températures. 127

Figure II.38. Courbe de polarisation obtenus pour l'acier NC35 dans une solution de H₂SO₄ 0.5 M en préséance de l'inhibiteur III à une concentration de 1 mM et à différentes températures. 127

Figure II.39. Courbe de polarisation obtenus pour l'acier NC35 dans une solution H₂SO₄ 0.5 M en préséance de l'inhibiteur IV à une concentration de 1 mM et à différentes températures. 128

Figure II.40. la variation de $\ln(I_{\text{corr}})$ en fonction de l'inverse de la température pour l'acier NC35 en milieu H₂SO₄ 0.5 M pour les inhibiteurs III et IV, à une concentration de 1mM. 129

Figure II.41. La variation de potentiel libre en fonction de tempe pour les trois types d'acier. 130

Figure II. 42. La variation de la densité de courant avec différentes concentrations des inhibiteur III et IV pour les trois types d'acier	131
Figure II.43. La variation de la résistance de transfère de charge avec différentes concentrations des inhibiteurs III et IV pour les trois types d'acier.	131
Figure II.44. La variation de la capacité de la couche avec différentes concentrations des inhibiteurs III et IV pour les trois types d'acier.	132
Figure II.45. La variation de l'efficacité inhibitrice avec différentes concentrations des inhibiteurs III et IV pour les trois types d'acier.	133

Liste des tableaux

CHAPITRE I

Partie IV : Techniques dynamiques

Tableau IV.1. forme de l'impédance faradique selon le signe du second terme de l'équation (eq. IV.13). la contribution de la capacité de double couche C_{DL} placée en parallèle avec Z_F est indiquée par un demi-cercle en pointillés. 51

Tableau 2 Relation théorique entre R_t , R_p et j_{corr} pour différentes cinétiques des processus anodique et cathodique 55

CHAPITRE II

Partie I: Synthèse des sels organiques

Tableau I.1 . exemple d'anions de LI 64

Tableau I.2. Nomenclature utilisée pour la dénomination des cations imidazoliums Les anions (X) bis(trifluorométhanesulfonyl)imides et trifluorométhylsulfonate seront désignés par NTf₂ et OTf respectivement. 66

Tableau I.3. Les rendements des inhibiteurs préparés: 67

Partie II: Conditions expérimentales

Tableau II.1. La composition chimique des aciers étudiés. 72

CHAPITRE III

Partie I : Etude de l'inhibition de l'acier doux par sels imidazolium

Tableau I.1 la perte de poids de l'acier doux et l'efficacité inhibitrice correspondante, en présence de différentes concentrations de [dimOHmIm] ⁺, I- (I) et [dimOHmBim] ⁺, I- (II) à température de 298 K. 79

Tableau I.2: les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier doux dans H₂SO₄ 0.5 M à 298 K avant et après addition de différentes concentrations des inhibiteurs I et II. 83

Tableau I.3. Paramètres électrochimiques obtenus par S.I.E et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier doux dans H₂SO₄ 0.5 M à différentes concentrations de l'inhibiteur I et II et à 25°C. 68

Tableau I.4. paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de polarisation de l'acier dans H₂SO₄ 0.5 M avant et après l'addition des inhibiteurs I et II à une concentration 1 mM et à différentes températures. 90

Tableau I.5: les paramètres quantiques pour les inhibiteurs I et II. calculées par 97

DFT level using the Hybride /B3LYP/TZP basis set.

Partie II : Etude de l'inhibition des trois types d'acier par des sels quinolinium

Tableau II.1: Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier E24 à différentes concentrations des inhibiteurs étudiés dans H₂SO₄ 0.5 M à 25°C. 104

Tableau II.2. Paramètres électrochimiques obtenus par S.I.E et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier E24 dans H₂SO₄ 0.5 M à différentes concentrations des inhibiteurs III et IV à 25°C. 106

Tableau II.3: Influence de la température sur les paramètres électrochimiques de l'acier E24 dans une solution H₂SO₄ 0.5M en absence et en présence de l'inhibiteur IV à une concentration de 1 mM. 110

Tableau II.4: Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier XC38 à différentes concentrations des inhibiteurs dans H₂SO₄ 0.5 M à 25°C. 113

Tableau II.5. Paramètres électrochimiques obtenus par S.I.E et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier XC38 dans H₂SO₄ 0.5 M à différentes concentrations des inhibiteurs III et IV à 25°C. 116

Tableau II.6: Influence de la température sur les paramètres électrochimiques de l'acier XC38 dans une solution H₂SO₄ 0.5M en absence et en présence des inhibiteur III et IV à une concentration de 1 mM. 119

Tableau II.7: Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier NC35 à différentes concentrations des inhibiteurs étudiés dans H₂SO₄ 0.5 M à 25°C. 122

Tableau II.8: Paramètres électrochimiques obtenus par S.I.E et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier NC35 dans H₂SO₄ 0.5 M à différentes concentrations des inhibiteurs III et IV à 25°C. 125

Tableau II.9: Influence de la température sur les paramètres électrochimiques de l'acier NC35 dans une solution H₂SO₄ 0.5M en absence et en présence des inhibiteur III et IV à une concentration de 1 mM. 128

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

Ces travaux de recherches ont été effectués au sein de l'Unité de recherche CHEMS laboratoire d'électrochimie à l'université des frères Mentouri Constantine 1. L'objectif de ce travail est la synthèse de molécules inhibitrices de corrosion des métaux, et en particulier de l'acier, et l'évaluation de leur pouvoir inhibiteur.

La majorité des métaux et des alliages placés dans des environnements variés sont affectés par différentes formes de corrosion, à savoir la corrosion uniforme ou localisée. ces attaques sont particulièrement dangereuses lorsqu'elles sont localisées[1]. l'adoption de mesures préventives contre la corrosion est donc nécessaire et l'utilisation des inhibiteurs est une méthodes adaptée et pratique pour protéger les métaux. Elle consiste à utiliser des substances chimiques qui, lorsqu'elles sont ajoutées en faibles concentrations, en présence d'un milieu agressif, peuvent réduire ou stopper la corrosion du métal exposé.

Les inhibiteurs présentent l'originalité d'être le seul moyen d'intervention à partir du milieu corrosif, ce qui en fait une méthode de contrôle de la corrosion facile à mettre en œuvre et peu onéreuse, pour peu que le ou les produits utilisés soient d'un coût modéré. Les nombreuses études consacrées, depuis une cinquantaine d'années, à ces composés, ont abouti à proposer des produits ou des mélanges de produits précis correspondant à des systèmes de corrosion (couples métal/milieu corrosif) donnés. Chaque cas de corrosion reste cependant un cas particulier, et il est nécessaire de connaître le mode d'action des molécules inhibitrices, leurs limites d'utilisation, leur toxicité, afin de pouvoir les utiliser avec une marge suffisante de sécurité [2].

Les nouvelles directives européennes concernant les rejets industriels étant de plus en plus sévères en termes d'écologie, la mise au point d'inhibiteurs de corrosion éco-compatibles et biodégradables devient, de nos jours, un enjeu important. Les recherches actuelles s'orientent de plus en plus vers l'élaboration de molécules organiques non toxiques et stables à hautes températures (200-300 °C).

Les solutions acides sont largement utilisées dans l'industrie, les principaux domaines d'applications étant le décapage ou le nettoyage et l'élimination de dépôts localisés (tartre non uniformément réparti, rouille, dépôts bactériens, etc.....).

L'agressivité de ces solutions acides conduit à l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion indispensables afin de limiter l'attaque des matériaux métalliques.

Les molécules organiques utilisées sont des composés hétérocycles azotés synthétisés par simple méthode, permettant l'obtention de ces produits avec d'excellents rendements.[3-4]

C'est dans ce cadre que s'inscrit l'objectif de ce travail qui consiste à étudier la protection de quatre types d'acier, dans un milieu acide sulfurique par des composés organiques : sels imidazolium et sels quinolinium

Iodure de (1-méthyl-1*H*-imidazol-2-yl) méthanol

Iodure de (1-méthyl-1*H*-benzimidazole-2-yl) méthanol

Iodure de 2-méthylquinolinium

Iodure de 2-méthylisoquinolinium

Les mesures d'efficacité de ces molécules en tant qu'inhibiteurs de corrosion sont effectuées par les courbes de polarisation $I = f(E)$. Cette méthode stationnaire peut être avantageusement couplée à celle de la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (S.I.E), méthode transitoire et permet une analyse plus complète du mécanisme d'action de l'inhibiteur.

Le plan du travail est le suivant :

l'étude du premier chapitre a été consacrée à une présentation générale relative aux corrosions, les inhibiteurs de corrosion, et les méthodes électrochimiques appliquées à la corrosion.

Le deuxième chapitre décrit la synthèse et la caractérisation des composés organiques. et les conditions expérimentales.

Le troisième chapitre regroupe les résultats expérimentaux obtenus et leurs interprétations .Il est divisé en deux parties essentielles

L'étude de l'activité inhibitrice de la corrosion de l'acier doux en milieu acide sulfurique des composés d'imidazolium. Cette étude comprend : Le pouvoir inhibiteur de deux composés étudiés en milieu H_2SO_4 0.5M en utilisant les courbes de polarisation et la méthode (S.I.E). La mise en évidence de l'importance du processus

d'adsorption pour expliquer les interactions métal-inhibiteur. Une corrélation entre la structure moléculaire et l'activité inhibitrice.

L'étude du comportement électrochimique des trois types d'aciers en présence et en absence des inhibiteurs quimolinium.

Références

- [1] J. Benard, A. Michel, J. Philibert. J. Talbot, Métallurgie générale, Masson Edition (1969).
- [2] C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pébère. Mécanique et ingénierie des Matériaux. Lavoisier, Paris, Hermès Science Publications, (2002) 245.
- [3] M. Elayyachy, M. Elkodadi, A. Aouniti, A. Ramdani, B. Hammouti, F. Malek, A. Elidrissi, Mater. Chem. Phys. 93 (2005) 281.
- [4] S. Muralidharan, M. A. Quraishi, S. V. K. Iyer, Corros. Sci. 37 (1995) 1739.

CHAPITRE I

Synthèse bibliographique

Partie I : Corrosion

Définition de la corrosion

Morphologie de la corrosion

Processus de corrosion

Moyens de protection contre la corrosion

I.1. Définition de la corrosion

On peut dire qu'il n'existe pas une définition précise de la corrosion étant donné la diversité des environnements rencontrés (aqueux, biologique, avec ou sans contrainte mécanique, etc.). En général, la corrosion d'un matériau est l'interaction entre celui-ci et son environnement. Cette interaction conduit à une modification mesurable du matériau et de ses propriétés. Un système élémentaire de corrosion est constitué du couple matériau-environnement en contact duquel il évolue, et ce, dans des conditions physico-chimiques et mécaniques bien déterminées.

La corrosion métallique est le phénomène suivant lequel les métaux et alliages ont tendance sous l'action de réactifs chimiques ou d'agents atmosphériques à retourner à l'état originel d'oxydes, de sulfures, de carbonates ou de tout autre sel plus stable dans le milieu environnant.

La corrosion d'un métal ou d'un alliage peut se développer selon différents processus qui caractérisent chacun un type de corrosion. On peut distinguer trois types de corrosion :

- corrosion chimique,
- corrosion biochimique,
- corrosion électrochimique,

I.2. Morphologie de la corrosion

En tenant compte de la forme et des sites de l'attaque, les principaux types de corrosion sont regroupés en deux grandes familles : la corrosion généralisée et la corrosion localisée [1].

I.2.1. Corrosion uniforme ou généralisée

C'est la forme la plus classique. Elle se manifeste avec la même vitesse et se traduit par une dissolution uniforme due à une réaction chimique ou électrochimique sur toute la surface du métal. Elle se traduit par une diminution d'épaisseur par unité de temps ou par perte de poids par unité de surface, et par unité de temps.

I.2.2. Corrosion localisée

La corrosion localisée découle toujours de la corrosion uniforme, par couplage galvanique entre les zones hétérogènes. Il suffit alors d'une petite anode et d'une grande cathode pour générer des vitesses de pénétration locales très importantes. Ces hétérogénéités locales peuvent être préexistantes dans le métal ou dans le milieu corrosif. Contrairement à la corrosion uniforme [2], on distingue clairement les endroits anodiques et cathodiques **figure**

I.1.

Ce type de corrosion ne peut être mesuré par perte de poids ou de diminution d'épaisseur. A cet effet, on doit réaliser des observations métallographiques, et des mesures électrochimiques.

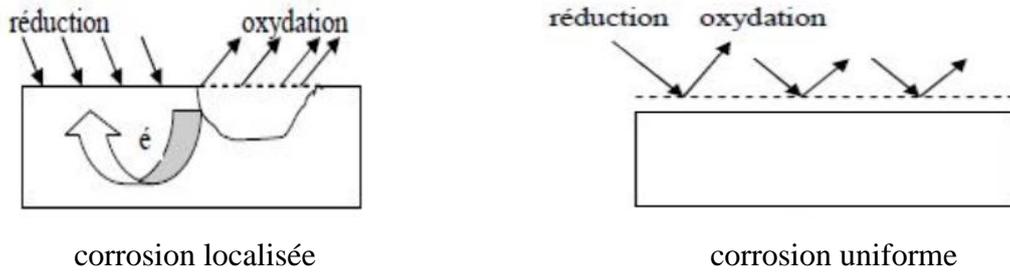
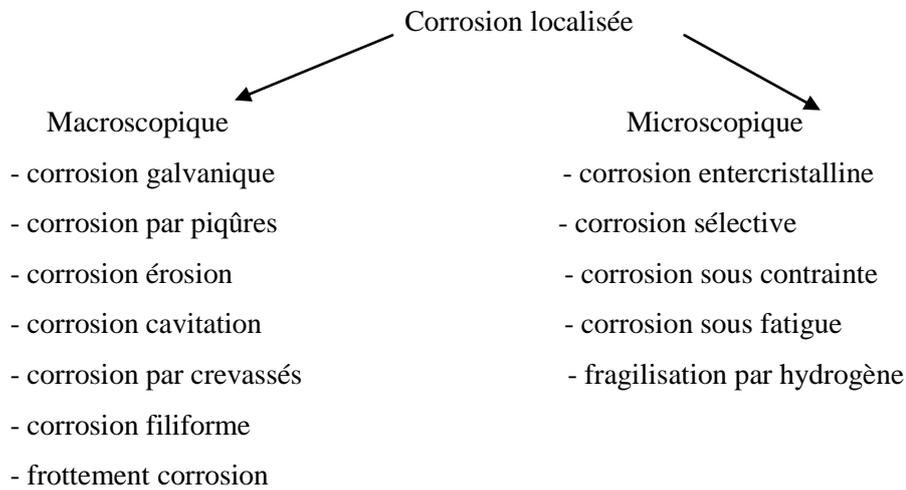
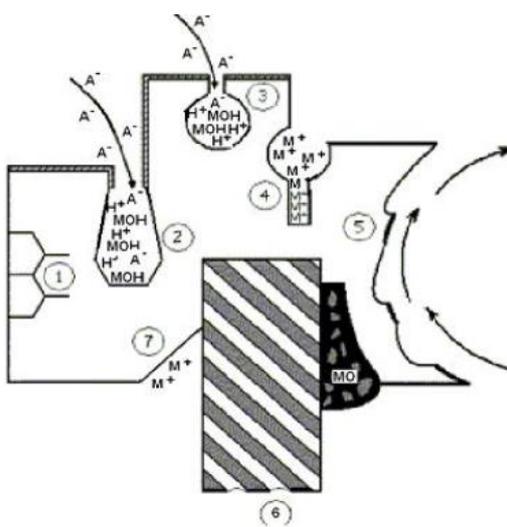


Figure I.1. Morphologie de la corrosion [2]

On distingue plusieurs formes [3] de corrosion localisée, schématisées de la manière suivante :



différentes formes de la corrosion localisée



A^- : Halogène (généralement Cl^-) , M: Métal,
MOH : Hydroxyde métallique.

- 1: corrosion intergranulaire.
- 2: corrosion par piqûres.
- 3: corrosion par effet de crevasse.
- 4: corrosion par pile de concentration.
- 5: corrosion érosion.
- 6: corrosion sélective.
- 7: corrosion par couplage galvanique.

Figure I.2. représentation schématique de quelques types d'attaque localisée [4].

I.3. Processus de corrosion

Même si, globalement, aucun courant n'est observé, la corrosion métallique est un phénomène fondamentalement électrochimique, car le processus d'oxydation implique un transfert d'électrons à l'interface. **La figure I.3** illustre les processus de corrosion se déroulant à l'interface fer/milieu aqueux. Le fer se transforme en ions ferreux Fe^{2+} avec un transfert de charge à deux électrons (e^-). Les électrons produits sont consommés par le processus cathodique ; en milieu aéré, cette réaction est souvent la réduction de l'oxygène dissous. En revanche, dans un électrolyte acide ou dans un milieu désaéré, la réduction de l'eau ou du proton, avec formation d'hydrogène H_2 , est le processus cathodique majoritaire.

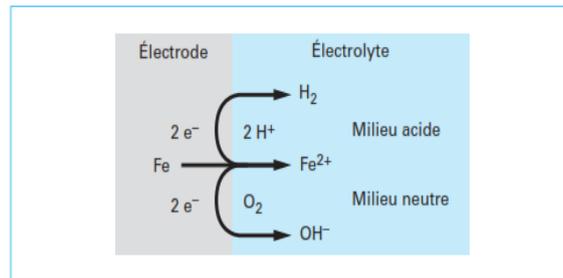
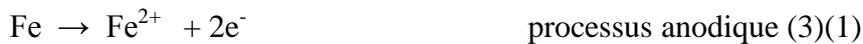


Figure I.3. Représentation schématique de la dissolution du fer

Les réactions impliquées dans la figure 2 sont représentées par :



Compte tenu du potentiel où toutes ces réactions se déroulent simultanément avec un bilan de charge (électrons) global nul, ces processus sont hors d'équilibre et les réactions inverses peuvent être négligées. Le processus cathodique conduisant à la formation de l'hydrogène peut s'effectuer en suivant deux processus distincts (3) et (4) : dans un milieu fortement acide, c'est la réduction du proton (ou plus exactement de l'ion hydronium H_3O^+) alors que, si la concentration de H^+ est faible, c'est la réduction de l'eau qui devient la réaction majoritaire. Rappelons que dans des conditions usuelles, la concentration de l'oxygène dissous étant faible (de l'ordre de $2 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), la réaction (2) est généralement contrôlée par le processus de diffusion alors que les trois autres processus sont souvent régis par l'énergie d'activation. Si le métal se trouve en passivité, c'est-à-dire avec une fine couche d'oxyde soit sous forme de film, soit sous forme d'adsorbat recouvrant la surface de métal, la vitesse de corrosion est fortement ralentie. La nature de la réaction qui

s'y déroule peut être examinée à l'aide du diagramme de potentiel-pH, connu sous le nom de diagramme de Pourbaix [5].

C'est une analyse fondée sur la thermodynamique à l'équilibre, aussi ne donne-t-elle pas directement la cinétique de la réaction. **La figure I.4** montre, à titre d'exemple, le diagramme de Pourbaix, pour le fer et l'autre en milieu chloruré. La frontière entre les différentes zones est tracée ici pour une activité (concentration) de l'espèce soluble égale à $10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ alors que, pour l'espèce solide, elle est égale à l'unité par définition. Les droites A et B indiquent respectivement l'oxydation et la réduction de l'eau respectivement par le dégagement d'oxygène et celui d'hydrogène. En bas de ces deux figures se trouve la zone dite « d'immunité » où le fer, est stable à l'état métallique. Si l'on fixe le potentiel de l'électrode dans cette zone, par une source extérieure de courant, le métal est protégé contre la corrosion : c'est la protection cathodique [6].

Dans le domaine où l'oxyde est stable, en principe la vitesse de corrosion est lente, elle est uniquement déterminée par la vitesse de la dissolution chimique de l'oxyde. Le métal se trouve alors à l'état passif. Examinons maintenant de plus près le cas du fer en milieu aqueux sans ions agressifs tels que des chlorures. Du milieu acide à neutre, la zone où Fe^{2+} est stable (activité) se trouve en dessous de la ligne B. Aussi, en milieu désaéré, la corrosion du fer est possible avec la formation de l'hydrogène. Si le système est polarisé dans la zone où Fe_2O_3 est stable (passivité), le fer peut être protégé : c'est le principe de la protection anodique. Enfin, en milieu neutre et alcalin, il n'y a pas d'espèce soluble stable, le fer sera alors spontanément protégé contre la corrosion. Toutefois, en présence de chlorures par exemple, l'adsorption de Cl^- à la surface de l'oxyde passif conduit à la formation de l'espèce soluble FeCl_3 , et la dissolution du fer peut avoir lieu. De même, en milieu aéré faiblement acide ou neutre, la vitesse de la réduction de H^+ est moins rapide que celle de l'oxygène dissous, c'est cette dernière qui devient le processus cathodique majoritaire. Le diagramme potentiel-pH permet de déterminer, pour un potentiel et le pH du milieu donnés, l'espèce stable ; la lecture de ce diagramme permet alors d'évaluer le risque éventuel de corrosion d'un métal pur (sous réserve d'avoir considéré toutes les espèces chimiques susceptibles de se former). Cependant, aucune information cinétique n'étant contenue dans le diagramme, la vitesse de corrosion ne peut pas être estimée. À ce titre, dans la passivité, le film passif se dissout et la corrosion peut avoir lieu, mais il est impossible de connaître sa vitesse. Même dans le domaine où la corrosion est possible, si sa vitesse est suffisamment lente, le risque de dégradation du matériau métallique peut être négligeable. L'approche cinétique est alors nécessaire pour évaluer le risque réel.

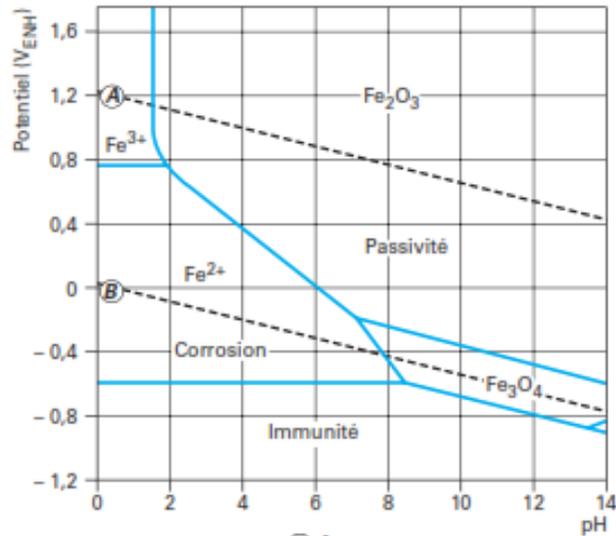


Figure I.4. Diagrammes de potentiel-pH du fer en milieu chloruré.

I.4. Moyens de protection contre la corrosion

I.4.1. La prévention par une forme adaptée de la pièce

Le fait de prévoir une forme particulière pour un objet, permet de réduire, voir éliminer les risques de corrosion éventuels.

- **Élimination des zones humides**

De façon général la corrosion atmosphérique ne se produit qu'en présence d'humidité, cela dit en prévoyant un drainage plus ou moins parfait, on évite une accumulation d'humidité d'où le risque de corrosion.

- **Réduction de L'effet d'érosion du fluide dans la canalisation**

En général les canalisations utilisées dans le transport des hydrocarbures admettent un revêtement interne, permettant de protéger la conduite contre toute forme de corrosion interne. Sachant que ce revêtement est le seul moyen prévu a cet effet, il est important de le sauvegarder le plus longtemps possible. Or, dans les changements brusques, au niveau des coudes, il se produit une abrasion pouvant emporter ce revêtement, mettant ainsi la surface intérieure de la conduite à nue. Pour éviter ce phénomène il est important d'éviter les coudes à angle droit, au profit d'une forme atténuant l'effet d'abrasion, permettant ainsi de réduire l'effet d'érosion.

I.4.2 Remède au couplage galvanique

On sait qu'une corrosion peut naître suite à un assemblage de métaux différents, à cause de leur différence de potentiels. Pourtant, parfois dans l'industrie, pour des raisons de conception, on est dans l'obligation d'assembler des pièces de matériaux différents, par

exemple c'est le cas des branchements des abonnées (conduite en cuivre) sur les réseaux de distribution de gaz (conduite en acier). Cela conduit les concepteurs à prévoir des solutions pour éviter la dégradation du métal le moins noble en utilisant soit un joint isolant ou une pièce de rechange.

- **Utilisation des joints isolants**

Dans un couplage galvanique, on distingue une zone anodique (faible potentiel) et une zone cathodique, par conséquent une circulation de courant électrique conduisant à la dégradation d'une des pièces. Pour protéger cette pièce il est nécessaire d'intercaler à la jonction bimétallique (entre les deux pièces) un raccord isolant, organe dont le rôle est de couper le circuit électrique et d'empêcher toute circulation de courant.

- **Utilisation des pièces échangeables**

Dans ce procédé, il n'est pas question d'isolation électrique, mais on utilise une pièce échangeable que l'on sacrifie au profit de l'équipement qui devrait se corroder. Par exemple dans l'industrie chimique on a parfois des réacteurs en acier soudés à des conduites en cuivre, ainsi pour éviter la destruction du réacteur on utilise une pièce échangeable en acier qu'on intercale entre la conduite en cuivre et le réacteur. Ainsi, c'est la pièce de rechange qui joue le rôle d'anode donc qui se corrode.

I.4.3. Protection par revêtements

- **Protection par revêtements métalliques**

Parmi les différentes méthodes utilisées pour lutter contre la corrosion, la protection par revêtements métalliques. Selon leur comportement à la corrosion par rapport au substrat, on distingue deux types de revêtements métalliques :

- Ceux plus nobles que le substrat,
- Ceux moins nobles que le substrat.

Le chrome, le nickel ou le cuivre forment des revêtements plus nobles qu'un substrat en acier, contrairement au zinc, au cadmium ou l'aluminium. Dans les deux cas, la couche forme une barrière entre le métal de base et le milieu corrosif. Par contre, la différence se remarque à partir des pores ou des défauts dans la couche de corrosion. Un revêtement plus noble corrode localement le substrat qui joue le rôle d'anode (**figure 5.a**). Les revêtements plus nobles que le substrat ne doivent donc contenir aucun défaut. En revanche, lorsque le dépôt est moins noble que le substrat (**figure 5.b**), le phénomène s'inverse. Le dépôt joue le

rôle de l'anode et se détériore, alors que le substrat "cathode", reste protégé. En plus, il faut noter que la durée de vie du revêtement est proportionnelle à son épaisseur [7].

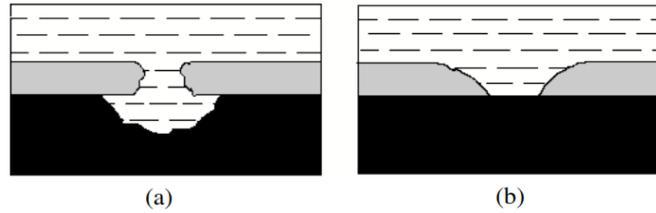


Figure I.5. Corrosion en présence de revêtements métalliques plus nobles (a), et moins nobles (b) que le substrat.

Différentes techniques servent à fabriquer des revêtements métalliques :

- L'électrodéposition (galvanoplastie),
- Immersion dans un métal liquide (galvanisation),
- La déposition chimique,
- La déposition par projection au pistolet,
- La déposition par phase gazeuse (PVD, CVD).

- **Revêtements inorganiques non métalliques**

Les revêtements inorganiques non métalliques sont de deux types :

a) Les couches de conversion

Ces couches sont obtenues par une réaction du métal avec un milieu choisi ; elles contiennent donc toujours des ions provenant du substrat. On différencie les couches de conversion selon leur procédé de fabrication, à savoir :

- L'anodisation,
- La phosphatation,
- La sulfuration,
- La chromatisation.

b) Les couches étrangères au substrat

Parmi les revêtements inorganiques non métalliques étrangers au substrat, il y a :-

- Ceux plus nobles que le substrat,
- Les émaux,
- Les ciments,
- Les céramiques réfractaires.

- **Protection par revêtements organiques**

Les revêtements organiques forment une barrière plus ou moins imperméable entre le substrat métallique et le milieu, et on les classe en trois familles [8]:

- Revêtements en bitume,
- Revêtements polymériques,
- Peintures et vernis.

I.4.4 Protection par les inhibiteurs de corrosion

Les inhibiteurs de corrosion sont des substances qui, ajoutées en très faible quantité dans le milieu corrosif, diminuent la vitesse de corrosion en modifiant la nature de l'interface : substrat métallique/électrolyte. On peut classer les inhibiteurs de différentes façons :

- Par domaine d'application,
- Par réaction partielle,
- Par mécanisme réactionnel.

I.4.5 Protection contre la corrosion par courant vagabond

En général il est rarement possible d'intervenir sur les zones d'entrées des courants vagabonds dans une structure. C'est donc au niveau de la sortie de ce courant que l'on agit. Le montage consiste à imposer le passage du courant dans un circuit préférentiel contrôlé et non plus à travers le terrain. Pour cela on établit une liaison polarisée entre la conduite et le chemin de fer (rail). Un système de régulation est ajouté au montage afin de limiter le courant. Ce dispositif s'appelle « drainage de courant ». Une installation de drainage doit également comporter un élément permettant le passage du courant dans un seul sens, notamment de la structure métallique vers le rail. On distingue deux types de drainage :

- Drainage à diode au silicium : c'est le plus utilisé actuellement, suite à sa simplicité. La structure métallique est reliée à la liaison de retour par l'intermédiaire d'une diode ; le courant ne peut passer que dans le sens structure-liaison de retour.
- Drainage à contacteur : un boîtier électronique mesure la différence de potentiel entre le rail et la structure métallique ; lorsque le potentiel du rail est négatif, le contacteur ferme la liaison et le courant peut circuler de la structure vers le rail. Lorsqu'il y a inversion du courant, le boîtier électronique commande le contacteur à l'ouverture et le rail est alors isolé de la structure.

I.4.6 Protection cathodique

La protection cathodique doit fonctionner pendant la durée de vie de l'ouvrage et maintenir la totalité de la surface exposée à l'électrolyte au delà d'un seuil d'immunité dépendant de la nature du métal. Par ailleurs le niveau de potentiel doit demeurer en deçà d'une limite pour éviter une dégradation des propriétés mécaniques (fragilisation par l'hydrogène d'un acier à haute résistance) ou du revêtement (décollement/alcalinisation).

L'analyse préalable des paramètres de l'électrolyte et de l'ouvrage est essentielle pour sa conception. La sélection entre systèmes par anodes galvaniques et courant imposé s'opère à partir de critères technico-économiques:

- Techniques: besoins en courant, durée de vie, nature et conductivité de l'électrolyte, types et configuration de l'ouvrage, présence d'énergie basse tension et d'influence continue externe.
- Économiques: investissement (équipements et travaux), coût d'exploitation (énergie, surveillance, entretien, renouvellement).

L'absence d'énergie électrique basse tension (ouvrages en mer, dans une zone peu habitée ou désertique) conduit naturellement à envisager un système de protection cathodique par anodes galvaniques. Ces dernières, en alliage plus électronégatif que le métal de l'ouvrage, sont connectées à celui-ci pour constituer une pile naturelle de faible tension dont la capacité en courant dépend de l'alliage et de leur poids. Cependant il ne suffit pas que la masse anodique installée corresponde à la capacité voulue, il faut également que l'intensité débitée, liée aux dimensions et à la résistivité, réponde aux besoins en courant de l'ouvrage. L'utilisation économique d'un tel système se limite généralement à une faible surface, à un électrolyte très conducteur (eau de mer) ou à une protection provisoire de quelques mois.

Dans les autres cas, un système par courant imposé est plus adapté bien qu'il nécessite une source d'énergie, alimentation électrique (réseau basse tension disponible dans la majorité des cas) ou autonome (panneaux solaires + batteries, groupes diesel, thermo-générateurs à gaz). L'ouvrage est alors connecté au pôle négatif du circuit continu du redresseur, une masse anodique étant reliée au pôle positif.

La comparaison financière entre les deux systèmes, souvent limitée au seul investissement initial, révèle d'une part un coût faible par rapport à celui de l'ouvrage et d'autre part des écarts significatifs [8].

I.4.7 Protection anodique

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

Le potentiel est maintenu automatiquement, à l'aide d'un appareil électronique appelé potentiostat. L'application industrielle de la protection anodique et l'emploi de potentiostat à cette fin ont été suggérés pour la première fois par Edleau [8].

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, par exemple l'acide phosphorique et aux alcalises et certaines solutions salines. Puisque la passivité du fer et des aciers inoxydables est détruite par les ions halogènes, la protection de ces métaux n'est pas adaptable à l'acide chlorhydrique ou aux solutions chlorées et si Cl devait contaminer l'électrolyte, le danger de formation des piqûres deviendrait important même si d'un autre côté ces métaux pouvaient être rendus passifs.

La méthode est applicable seulement aux métaux et alliages qui deviennent rapidement passifs quand ils sont polarisés anodiquement sous de faibles densités de courant.

Il est typique de constater que la vitesse de corrosion sous protection anodique, bien que faible, n'ai jamais réduite à zéro, tandis que pour l'acier protégé cathodiquement la vitesse peut être nulle.

On a signalé pour la protection anodique que le pouvoir couvrant dépasse de très loin celui que l'on obtient en protection cathodique. La cause a été attribuée à la résistance élevée du film passif, mais ceci est probablement incorrect car des mesures ont montré que de telles résistances sont faibles [10].

Partie II: les inhibiteurs de corrosion

Définition

Propriétés

L'utilisation des inhibiteurs de corrosion

Les classes des inhibiteurs:

Influence de la concentration sur l'effet inhibiteur

Les inhibiteurs spécifique azotés aux métaux ferreux en milieu acide

La corrosion (du latin *corrodere*, qui signifie ronger, attaquer) traduit la réactivité de la plupart des matériaux industriels vis-à-vis des environnements au contact desquels ils sont placés au cours de leur emploi. Selon le point de vue de l'ingénieur, la corrosion est une dégradation du matériau ou de ses propriétés par réaction chimique avec l'environnement [11].

La corrosion métallique est la phénomène suivant lequel les métaux et alliages ont tendance, sous l'action de réactifs chimiques ou d'agents atmosphériques, à retourner vers leur original d'oxyde, de sulfure, de carbonate ou de tout autre sel plus stable dans le milieu ambiant [12]. La corrosion d'un métal ou d'un alliage pouvant être de différentes formes: uniforme, localisée, etc., peut se développer selon différents processus, qui caractérisent chacun un type de corrosion. On peut distinguer trois types de corrosion: chimique, électrochimique, ou corrosion bactérienne.

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

II.1. Définition

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

Selon la norme ISO 8044, un inhibiteur est une "substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité ; celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif" [13].

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique. Celle retenue par la "National Association of Corrosion Engineers (NACE)" est la suivante : "un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration" [14].

II.2. Propriétés

Partant de cette définition, un inhibiteur de corrosion doit donc vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales : abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier ; être stable en présence d'autres constituants en particulier vis-à-vis de certains biocides ; être stable dans le domaine

de températures utilisé ; être efficace à faible concentration ; peu onéreux par rapport aux économies qu'il permet de réaliser et finalement, être compatible avec les normes en vigueur de non-toxicité et de protection de l'environnement.[13]

II.3. l'utilisation des inhibiteurs de corrosion

II.3.1. Conditions d'utilisation

- Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être utilisé comme unique moyen de protection : soit comme protection permanente ; l'inhibiteur permet alors l'utilisation de matériaux métalliques (ferreux non alliés, par exemple) dans des conditions satisfaisantes de résistance à la corrosion ; une surveillance de l'installation s'impose [15] ; soit comme protection temporaire pendant une période où la pièce ou l'installation est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage) ; dans ce cas, le contrôle du système est a priori plus simple, la prévision du comportement de l'inhibiteur dans le temps étant plus facile à faire.
- Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être combiné à un autre moyen de protection : protection supplémentaire d'un alliage à haute résistance à la corrosion, addition à un revêtement de surface tel que peinture, graisse, huile, etc.

II.3.2. Fonctions essentielles

D'une manière générale un inhibiteur doit :

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

II.3.3. Utilisations industrielles courantes

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

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

II.4. Les classes des inhibiteurs:

Des nombreuses substances présentent une action inhibitrice, ces substances se distinguent:

- selon de leur domaine d'application.
- selon leur composition chimique:
 - inhibiteurs organiques;
 - inhibiteurs inorganiques (minéraux);
- selon leur mode d'action:
 - inhibiteurs d'adsorption;
 - inhibiteurs passivants (ils forment des films de passivation);
- selon la nature électrochimique du processus:
 - inhibiteurs anodiques;
 - inhibiteurs cathodiques;
 - inhibiteurs mixtes [16], [17].
- selon de leur domaine d'application.

On peut distinguer les inhibiteurs de corrosion utilisés en milieux aqueux, organiques ou gazeux. Ceux utilisés en milieux aqueux sont choisis en fonction du pH du milieu : en milieu acide, ils sont utilisés afin d'éviter l'attaque chimique de l'acier lors d'une opération de décapage ou de détartrage et en milieu neutre/alcalin, ils sont souvent utilisés pour protéger les conduites des circuits de refroidissement.

Les inhibiteurs utilisés en milieu organique sont incorporés dans les lubrifiants pour moteurs, dans l'essence ou dans les peintures. Les inhibiteurs en phase gazeuse sont

employés pour protéger les objets métalliques pendant leur transport et stockage. Pour cela, des composés organiques ayant une pression de vapeur élevée sont souvent utilisés.

II.4.1. selon leur composition chimique:

On peut distinguer les inhibiteurs organiques et les inhibiteurs minéraux.

- **Les inhibiteurs organiques**

Sont généralement utilisés en milieu acide ; cependant, en raison de leur écotoxicité, ils sont de plus en plus utilisés en milieu neutre/alcalin.

Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière. Ils comportent une partie non polaire, hydrophobe, constituée d'une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels : amine (-NH₂), hydroxyle (-OH), mercapto (-SH), phosphonates (-PO₃H₂), sulfonate (-SO₃H), carboxyle (-COOH) et leurs dérivés (les groupes fonctionnels usuels, permettant de se fixer sur la surface du métal).

- **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 XO₄ⁿ⁻ tels que les chromates, les molybdates, les phosphates, les silicates, [18,19].

Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement. Cependant, de nouveaux complexes organiques de chrome III et d'autres cations (Zn²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Mn²⁺, Sr²⁺, Al²⁺, Zr²⁺, Fe²⁺ ...) efficaces contre la corrosion et non toxiques ont été développés [20].

II.4.2. Selon la nature électrochimique du processus

La corrosion peut être déclenchée en présence d'une cellule composée d'anode, de cathode, d'un électrolyte et d'un conducteur électrique.

L'ajout de l'inhibiteur de corrosion doit ralentir la corrosion par:

- l'augmentation de la polarisation anodique (inhibiteur anodique ou anionique).
- l'augmentation de la polarisation cathodique (inhibiteur cathodique ou cationique).

- l'augmentation de la résistance électrique du circuit par la formation d'un dépôt sur la surface du métal. [21]

L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide), ces mécanismes sont présentés dans la (figure II.1).

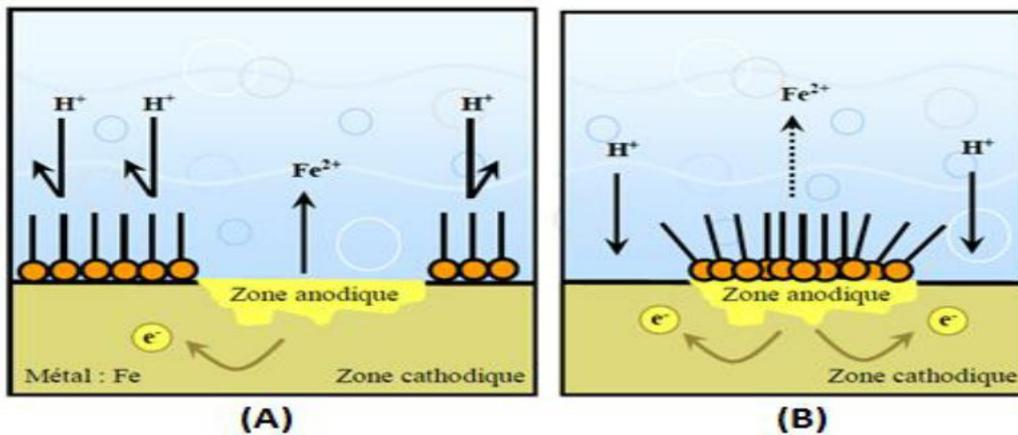


Figure II.1: Formation des couches barrières (A) cathodiques et (B) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide [22].

- **Inhibiteurs anodiques**

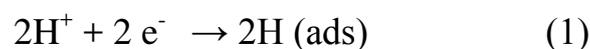
L'effet inhibiteur est déterminé par le tracé de courbes de polarisation de l'acier dans un milieu approprié. L'ajout dans le milieu d'un inhibiteur de corrosion anodique modifie la courbe de polarisation initiale comme indiqué sur la **figure II.2**.

Les inhibiteurs anodiques causent un large déplacement du potentiel de corrosion dans le sens positif. Ces types d'inhibiteurs peuvent être dangereux et ils doivent être utilisés avec beaucoup de précaution.

L'addition d'inhibiteur, en réduisant la surface anodique sans modifier la densité de courant de corrosion conduit à une corrosion profonde, donc plus dangereuse. C'est la corrosion par piqûre [22.23.24].

- **Inhibiteurs cathodiques**

En milieu acide, les ions H^+ sont réduits selon les réactions ci dessous :



Les électrons sont fournis par l'anode suite à la dissolution du méta



Les inhibiteurs cathodiques interfèrent avec les réactions (1) et (2), le cation de l'inhibiteur forme sur les cathodes locales un hydroxyde insoluble qui empêche l'accès de l'électrolyte aux sites cathodiques, les inhibiteurs cathodiques déplacent le potentiel de corrosion vers des valeurs plus négatives.

Les inhibiteurs cathodiques, bloquent la corrosion en agissant sur la cathode.

La courbe de polarisation cathodique s'infléchit vers le bas, et le courant de corrosion est réduit, **Figure II.2.**

- **Inhibiteurs mixtes**

Les inhibiteurs de corrosion qui augmentent la résistance ohmique de l'électrolyte sont considérés, dans certains cas, comme inhibiteurs filmant (anodique et cathodique).

La résistance de la solution augmente suite à la formation d'un film à la surface du métal.

Lorsque le film est déposé sélectivement sur la surface anodique, le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs positives. Dans le cas où le film est déposé à la surface cathodique, le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs négatives.

Dans le cas de la formation d'un film sur les surfaces anodiques et cathodiques, le déplacement du potentiel de corrosion est du côté de la tendance prédominante.

Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles mais modifient peu le potentiel de corrosion [25].

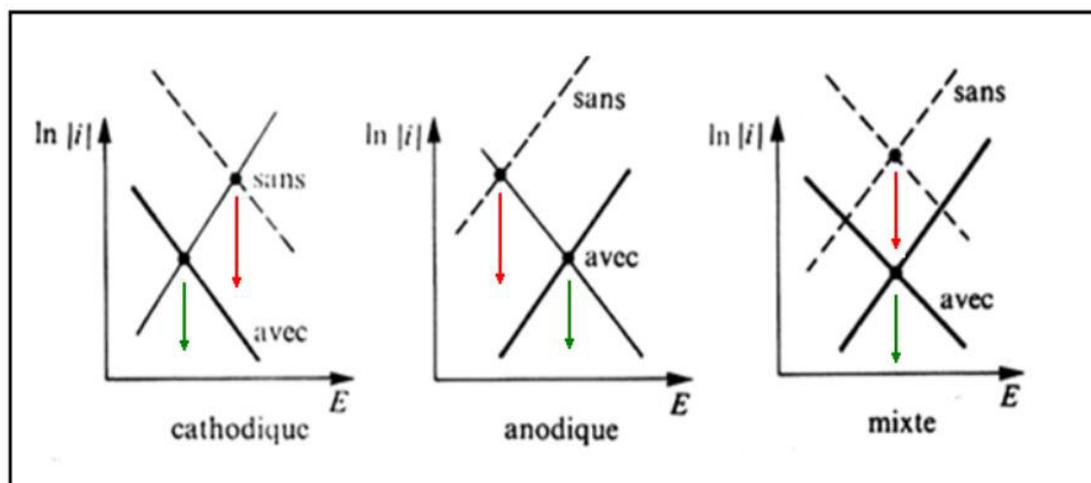


Figure 2. Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion [26]

II.4.3. selon leur mode d'action:

- **Les inhibiteurs d'adsorption**

Cet autre mode de classement des inhibiteurs, les différencie à partir de leur mode de fixation sur la surface métallique. Les inhibiteurs d'adsorption ou "d'interface" et les inhibiteurs dits "d'interphase". Les premiers sont plutôt observés en milieu acide et agissent en formant des films mono ou bidimensionnels de molécules par adsorption à la surface du métal alors que les seconds sont spécifiques des milieux neutres ou alcalins et forment des films tridimensionnels qui intègrent les produits de dissolution du substrat.

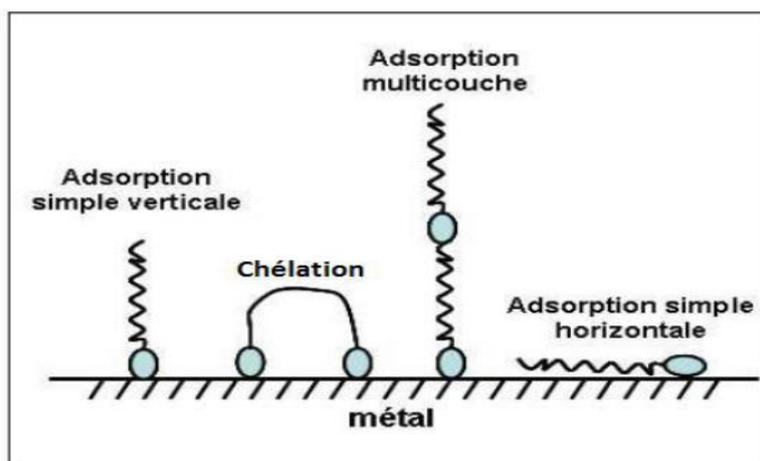


Figure II.3 : Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.

L'adsorption est un phénomène de surface universel car toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant atomes et molécules se trouvant à proximité. Deux types d'interaction sont principalement responsables de la liaison inhibiteur/surface métallique, il s'agit de la physisorption (formation de liaisons faibles) et la chimisorption. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature et la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte [27]. L'ensemble des modes d'adsorption possibles est représenté sur **la figure II.3**.

- **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 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) [28]. Lorsque le potentiel de corrosion de ce métal a une valeur inférieure à E^0 , l'adsorption des

cations est favorisée; à contrario les anions sont adsorbés quand le potentiel de corrosion du métal se trouve dans la région de potentiel positif par rapport à E^0 .

Dans certains cas, la charge de la surface peut être modifiée par l'adsorption d'une couche d'ions intermédiaire. C'est ainsi que l'on explique l'effet bénéfique des ions Cl^- dans le cas de l'inhibition de la corrosion par des dérivés d'ammoniums quaternaires (NR_4^+) en milieu acide.

Si la charge intrinsèque du métal dans ces conditions est positive, les ions (NR_4^+) ne pourront pas s'adsorber électrostatiquement et n'auront pas d'effet inhibiteur. L'addition d'ions Cl^- qui viendront eux-mêmes former une première couche adsorbée rendra la surface globalement négative et les ions (NR_4^+) deviendront de très bons inhibiteurs en se fixant par-dessus la couche d'ions chlorure.

- Chimisorption

La chimisorption est un mécanisme plus fréquent que le mécanisme de physisorption et conduit à une efficacité de l'inhibiteur plus importante. Il fait intervenir un transfert électronique entre les orbitales du métal et la molécule inhibitrice, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques bien plus stables car basées sur des énergies de liaison plus importantes. On rencontre, généralement, le transfert molécule donneur/ métal accepteur; il existe aussi le transfert où le métal est le donneur d'électrons et la molécule l'accepteur [28]. La chimisorption est un phénomène irréversible et spécifique pour chaque métal. C'est un processus rapide, dépendant de la température et caractérisé par une grande énergie d'activation.

Le transfert électronique est favorisé par la présence d'électrons libres comme ceux que l'on trouve dans les anions, dans les molécules neutres contenant une paire d'électrons libres ou dans les systèmes d'électrons π [29] associés à des doubles ou triples liaisons ou à des cycles aromatiques. La présence d'une liaison insaturée peut être très favorable à l'efficacité inhibitrice d'une molécule organique en milieu acide, puisque celle-ci peut alors s'adsorber indifféremment sur une surface chargée positivement (électrons π) ou négativement (cation).

La tendance à une forte adsorption augmente quand les électrons sont moins liés à l'atome donneur; en effet plus les atomes fonctionnels ont tendance à former des liaisons avec le métal en donnant facilement des électrons, plus les inhibiteurs sont efficaces. Pour une série de molécules organiques qui ne diffèrent que par leurs atomes fonctionnels,

l'adsorption et donc l'efficacité de l'inhibition augmente avec la diminution de l'électronégativité de ces atomes fonctionnels [30,31].

L'efficacité de l'inhibition augmente dans l'ordre suivant :



Souvent, d'autres facteurs tels que la structure de la molécule, et plus particulièrement les effets stériques, influencent l'adsorption des molécules organiques. Parmi les inhibiteurs pour solutions acides, on trouve un grand nombre de substances organiques différentes, notamment des molécules aromatiques et des macromolécules à chaînes linéaires ou branchées [32,33]. Ils s'adsorbent sur les sites actifs de la surface métallique, sans altérer le mécanisme des réactions électrochimiques partielles. Ils bloquent les sites et réduisent la vitesse de la réaction cathodique, anodique ou les deux en relation avec le pourcentage des sites actifs recouverts par l'inhibiteur. Leur efficacité dépend, entre autre, de leur structure moléculaire, de leur poids moléculaire et de leur concentration (l'influence de la concentration fait l'objet d'un paragraphe ultérieur). 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 groupements fonctionnels, tels que $-NH_2$ (amine), $-SH$ (mercapto), $-OH$ (hydroxyle), $-PO_3$ (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 (**figure II.3**). Parmi les autres paramètres structuraux pouvant influencer l'efficacité des inhibiteurs, on peut citer :

- L'aire moléculaire de l'inhibiteur projetée sur la surface métallique. Cette projection dépend des différentes possibilités d'arrangement des ions organiques ou des molécules à l'interface métal / solution [34] ;
- L'influence exercée par le poids moléculaire [35]
- L'importance de la configuration moléculaire [36] ;
- L'influence de la nature des substituants [29].

II.4.4. Les inhibiteurs passivants.

Ces inhibiteurs forment des films de passivation tridimensionnels entre la surface corrodée et les molécules d'inhibiteur. L'inhibition s'appelle aussi inhibition "d'interphase". Ils sont également incorporés dans les couches barrières et ainsi ces molécules inhibitrices conduisent à des réseaux homogènes et denses présentant de fait une faible porosité et une bonne stabilité [37].

Il existe deux catégories d'inhibiteurs passivants:

- les ions oxydants comme CrO_4^- qui peuvent passiver l'acier en absence d'oxygène,
- les ions non oxydants (MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$) qui nécessitent la présence d'oxygène et déplacent la réaction cathodique de réduction de ce dernier en favorisant son adsorption à la surface du métal.

Tous ces ions se consomment lentement et il est donc nécessaire de contrôler périodiquement la concentration du circuit lors d'utilisation de tels inhibiteurs. La concentration requise en inhibiteur passivant, souvent de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-3} mol/L, dépend en fait de nombreux facteurs tels que la température, le pH, la présence d'ions dépassivants comme Cl^- ou réducteurs comme S^{2-} .

II.5. 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.

- **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 [38]. La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration en inhibiteur C_{inh} et à la fraction de sites d'adsorption non occupée $(1-\theta)$, sachant que θ représente la fraction de sites occupés par l'inhibiteur ($0 < \theta < 1$)

$$V_{ads} = K_{ads} (1-\theta)C_{inh} \quad (\text{Eq.II.1})$$

Inversement, la vitesse de désorption est proportionnelle à la fraction de sites occupés par les particules adsorbées:

$$V_{des} = K_{des}\theta \quad (\text{Eq.II.2})$$

A l'équilibre, les deux vitesses sont égales.

$$K_{ads} (1-\theta)C_{inh} = K_{des}\theta \quad (\text{Eq.II.3})$$

Ce qui nous donne l'équation de l'isotherme de Langmuir suivante :

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{K_{ads}}{K_{des}} C_{inh} = bC_{inh} \quad (\text{Eq.II.4})$$

La fraction de sites occupés θ , aussi appelée taux de recouvrement de la surface est donnée par la formule :

$$\theta = \frac{bC_{inh}}{1+bC_{inh}} \quad (\text{Eq.II.5})$$

Dans cette équation, b désigne le coefficient d'adsorption.

- **Temkin**

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

$$bC_{inh} = \frac{\exp(a\theta) - 1}{1 - \exp[-a(1-\theta)]} \quad (\text{Eq.II.6})$$

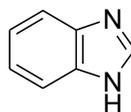
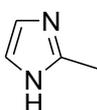
où a est une constante d'interaction entre particules adsorbées, b désigne le coefficient d'adsorption et C_{inh} la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

Il est en général très délicat de définir à quel type d'isotherme obéit le comportement d'un inhibiteur dans un système donné. On peut simplement souligner que l'adsorption sur une surface hétérogène correspond le plus souvent à une isotherme de type Langmuir. Ces remarques doivent conduire à une grande prudence dans le maniement des taux de recouvrement.

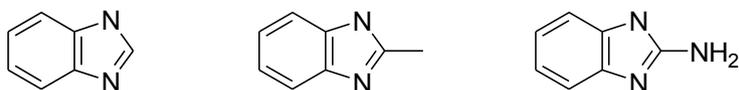
II.6. Les inhibiteurs spécifique azotés aux métaux ferreux en milieu acide

D'une manière générale, pour chaque matériau, il existe une famille d'inhibiteurs propice à une protection satisfaisante face à la corrosion. Par exemple, pour le cuivre, les dérivés azotés sont très souvent utilisés comme inhibiteurs de corrosion et présentent une remarquable efficacité dans certaines conditions [39]. La très grande variété des produits, des milieux étudiés (acides, neutres ou alcalins, aérés ou désaérés) et des modes opératoires rend difficile la systématisation des inhibiteurs. Toutefois, l'objet de notre travail étant l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un acier par des composés organiques azotés en milieu acide, une revue de la littérature nous a permis de répertorier de façon non exhaustive quelques-uns des principaux inhibiteurs de la corrosion de l'acier dans ce milieu. Exemples d'inhibiteurs utilisés pour la protection de l'acier en milieu acide.

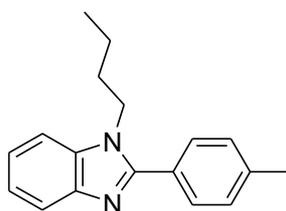
Les dérivés de l'imidazole sont utilisés comme inhibiteurs de corrosion de l'acier et l'acier au carbone. L'influence de l'imidazole, le 2-méthylimidazole et le benzimidazole sur la pénétration de l'hydrogène et la corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique et sulfurique normal a été étudiée par Muralidharan et coll. [40]. Ces trois composés hétérocycliques sont plus efficaces en milieu sulfurique. Le benzimidazole donne une efficacité supérieure à 84% en milieu sulfurique par contre le méthylimidazole joue le rôle d'accélérateur de corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique.



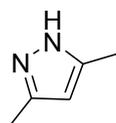
En 2010 A. Ghanbari et al [41]. ont observé que ces composés: (a) benzimidazole (b) 2-méthylbenzimidazole (c) 2-aminobenzimidazole réduisent de manière significative le taux de corrosion de l'acier en milieu H_3PO_4 1M. Leurs efficacités d'inhibition augmentent avec la concentration en Ces composés avec un pourcentage d'inhibition de 62, 55 et 69% respectivement pour une concentration de 5.10^{-2} mole/l.



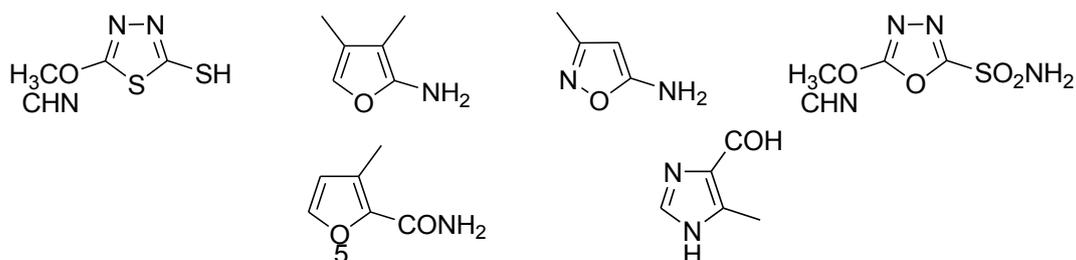
en 2015 Xu et al [42] . étudié l'effet du benzimidazole sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique 1 M a été étudié en utilisant les courbes de polarisation et l spectroscopie d'impédance électrochimique. ce composé a montré des meilleurs efficacités inhibitrices.



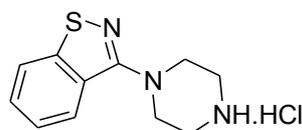
Quelques composés pyrazoliques ont été synthétisés et testés comme inhibiteurs de corrosion pour le fer armco en milieu chlorhydrique molaire par touhami et al [43]. le 3,5 diméthylpyrazole s'est avéré le meilleur inhibiteur et son efficacité inhibitrice atteint une valeur de l'ordre de 83% à 10^{-3} M.



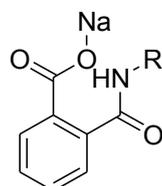
En 1995 Stupnisek-Lisac et al.[44] ont réalisé une étude sur l'effet d'inhibition de quelques composés organiques hétérocycliques à savoir la 2-acétylamino-5-mercapto-1,3,4-thiazole , le 3,4-diméthyl-5-aminoiso-oxazole, le 3-méthyl-5-aminoiso-oxazole, le 2-acétylamino-5-sulphamoyal-1,3,4-oxadiazole, le 4-méthyl-5-oxazole-carboxamide et le 4-méthyl-5-imidazole-carbaldehyde sur la corrosion de fer en milieu chlorhydrique à 20°C et en milieu sulfurique de 20 à 60°C. Parmi ces composés, le 4-méthyl-5-imidazole-carbaldehyde a révélé une meilleure efficacité inhibitrice en milieu chlorhydrique 5N.



Pavithra et al [45] (2010) a étudié l'inhibition de la corrosion de benzisothiazol-3-pipérazine de l'acier en milieu H_2SO_4 0.5M. Les résultats indiquent que le benzisothiazol-3-pipérazine inhibe le processus de corrosion. Les effets synergiques obtenus par la présence des ions halogénures augmentent l'efficacité d'inhibition.



En 2011, l'effet inhibiteur de phthalamate a été étudié par E.A. Flores et al en milieu HCl 0.5M [46]. Les résultats obtenus montrent que phthalamate réduit considérablement la vitesse de corrosion de l'acier avec un pourcentage d'inhibition de 79-86 % pour une concentration de 0.3 mmole/l. L'effet de la température a également été étudié dans la gamme de température allant de 25 à 40 °C, les résultats obtenus ont révélé une diminution de l'efficacité avec l'augmentation de la température.

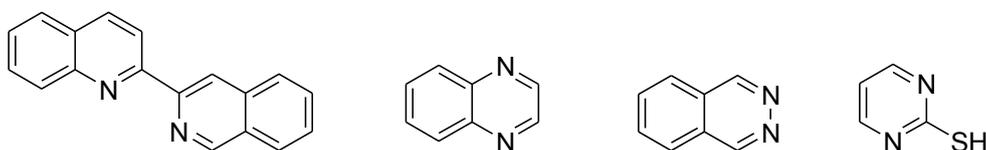


$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{13}$ Sodium N-1-n-hexyl-phthalamate

$\text{R} = \text{C}_{10}\text{H}_{21}$ Sodium N-1-n-decyl-phthalamate

$\text{R} = \text{C}_{14}\text{H}_{29}$ Sodium N-1-n-tetradecyl-phthalamate

L'influence de quelques composés hétérocycliques; contenant plusieurs atomes d'azote; sur la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique a été étudiée par Zucchi et al. dans le but d'établir une corrélation entre la structure moléculaire et l'efficacité inhibitrice [47]. Parmi les substances étudiées, nous citons la 2-bis-quinoline, la quinoxaline, la phthalazine et la 2-mercaptopyrimidine. Ces substances ont montré de bonnes efficacités inhibitrices (80 - 90 %) dans un domaine de température de 25 à 60 °C.

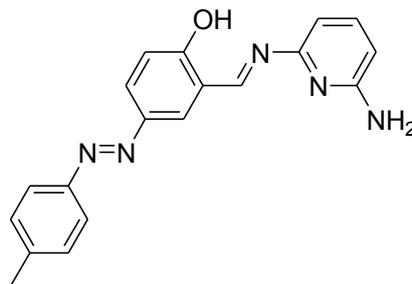


L'effet de 8-hydroxyquinoléine et 3-formyl-8-hydroxyquinoléine sur la corrosion de l'acier doux en milieu acide chlorhydrique a été étudié par la méthode gravimétrie, les courbes de polarisation et la technique électrochimique spectroscopie d'impédance [48].

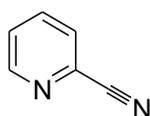
Les résultats ont indiqué que L'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration. L'efficacité d'inhibition augmente également avec la température et il a été constaté que l'adsorption de ces inhibiteurs à la surface de l'acier suit également de l'isotherme de Langmuir.



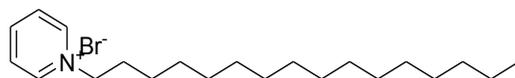
F. Baghaei Ravari and A. Dadgareenezhad [49], ont étudié en 2015 l'effet d'inhibition de 5[[(4mthyle phenol)azo)N(6amino2pyridil) salicylaldeied sur la corrosion de l'acier dans dans H_2SO_4 de 0,5 M. Les résultats obtenus ont montré que 5[[(4mthyle phenol)azo)N(6amino2pyridil) salicylaldeied est un inhibiteur plus efficace dans H_2SO_4 0,5M (92.1%) pour une concentration de 300 ppm.



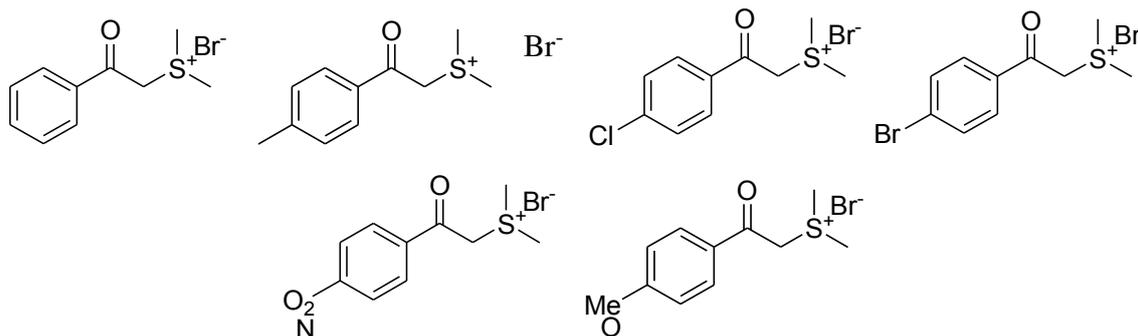
2-Pyridinecarbonitrile a également été étudié comme inhibiteur de métaux par R. Yildiz et al. (2014) [50]. 2-Pyridinecarbonitrile ont été évalués comme inhibiteur de corrosion pour l'acier en solutions acide HCl 0.1 mole/l. Le maximum d'efficacité a été atteint seulement par 5 mmole/l. L'efficacité d'inhibition par EIS était de 95.6% et par LP atteignait 94,7%.



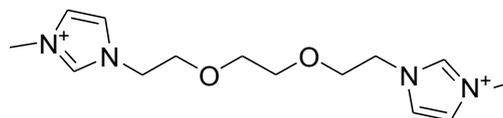
En 2013 Hamza et al. [51] Ont démontré le pouvoir inhibiteur du bromure d'hexadécylpyridinium sur la corrosion de différent type d'acier inoxydable (SS 304H, SS316H, SS304H) en milieu acide sulfurique.



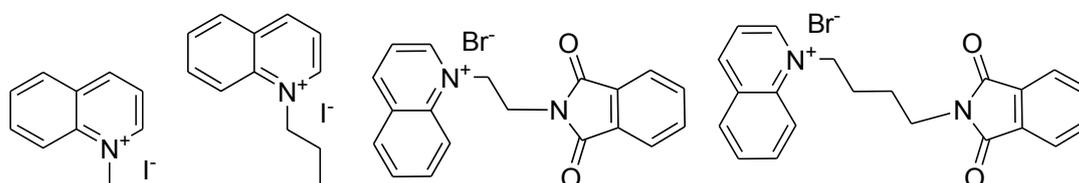
Arab et al [52]. ont étudié l'effet des divers substitués P-Phenacyldimethyl sulfonium bromide sur la corrosion de l'acier en milieu acide sulfurique à température 30°C. Une corrélation entre la structure moléculaire et l'efficacité inhibitrice a montré que l'efficacité des Phenacyldimethyl sulfonium bromide est influencée par le type de groupement fonctionnels. Ainsi le p-nitro Phenacyldimethyl sulfonium bromide s'est avéré le meilleur inhibiteur.



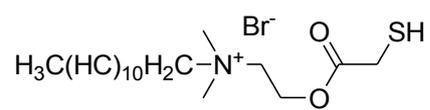
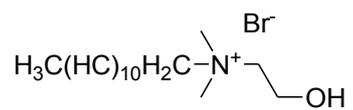
E. Kowsari et al.[53] ont étudié l'influence du TSIL sur la corrosion de l'acier en milieu acide HCl 1M par les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique. les courbes de polarisation montrent qu'il agit comme inhibiteur mixte. ils ont constaté que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation du coefficient d'adsorption.



En 2015, P. Mourya et al. [54] ont démontré le pouvoir inhibiteur des dérivés quinolinium iodure sur la corrosion de l'acier en milieu acide. ont mis en évidence une efficacité inhibitrice à hauteur de 90 % à concentration égale de 200 ppm.



En 2013, M.A. Hegazy et al. [55] ont réalisé une étude intensive sur l'effet d'inhibition de cationique surfactant sur la corrosion de l'acier dans un milieu HCl 1M en utilisant les techniques de mesure de corrosion. De ces études, il a été montré que les cationiques surfactants sont les plus efficaces contre la corrosion d'acier à concentration égale 10⁻⁴ M atteignant de 95.86%.



**Partie III: Méthodes électrochimiques appliquées à la corrosion
Techniques stationnaires**

Instrumentation électrochimique utilisée pour étudier la corrosion

Mesure globale des vitesses de corrosion

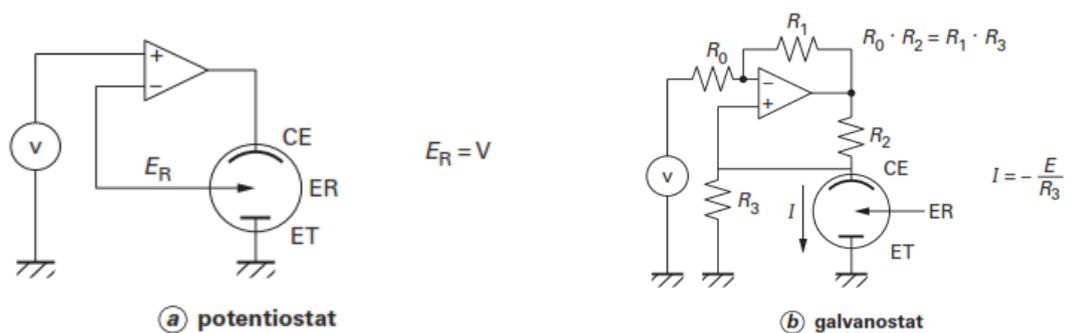
Exemples d'application

III.1. Instrumentation électrochimique utilisée pour étudier la corrosion

L'instrumentation utilisée communément pour l'étude de la cinétique électrochimique s'adapte généralement à l'étude de la corrosion. L'appareillage qui permet d'étudier l'échantillon au point de polarisation choisi (méthodes stationnaires ou courbes courant-potentiel) ou d'analyser son comportement en régime dynamique (enregistrement temporel, voltamétrie, impédance) peut être utilisé dans le cas de la corrosion. Seul, un petit nombre de dispositifs spécifiques seront présentés plus loin (microélectrodes, mesure du bruit en courant). En ce qui concerne la géométrie des cellules et des électrodes, en plus des configurations habituelles (électrode à disque tournant ou non, cellules à un ou deux compartiments), l'utilisation de dispositifs spécifiques à l'étude de la corrosion peut être nécessaire, lesquels seront décrits également ci-après.

III.1.1 Contrôle de la polarisation de l'interface

Suivant la forme de la courbe courant-potentiel, l'échantillon peut être polarisé par le contrôle du potentiel ou du courant. Le potentiel est généralement contrôlé au moyen d'un potentiostat (**figure III.1a**), sauf si l'échantillon est étudié au potentiel de corrosion libre, où le courant est nul. Le contrôle du courant s'effectue à l'aide d'un galvanostat (**figure. III.1b**) pour un courant nul ou différent de zéro. La **figure III.** donne des exemples de réalisation d'un potentiostat et d'un galvanostat, des schémas différents pourront être consultés dans l'article [D 901].



ET, ER et CE représentent respectivement l'électrode de travail, l'électrode de référence et la contre-électrode

Figure.III. 1. Exemples de schéma d'un (a) potentiostat et (b) galvanostat (dans ce circuit, il faut que $R_0 \cdot R_2 = R_1 \cdot R_3$)

III.1.2 Mesure du potentiel et du courant

Pour étudier l'interface de façon approfondie, des circuits permettant la mesure du potentiel et du courant sont nécessaires. Ces circuits devront avoir une bande passante

compatible avec la bande de fréquences explorées si l'on désire effectuer des mesures d'impédance électrochimique.

III.1.2.1 Mesure du potentiel

La mesure du potentiel s'effectue entre l'électrode de travail et une électrode de référence essentiellement avec un amplificateur à haute impédance d'entrée, pour la composante variable et un voltmètre à haute impédance d'entrée pour la composante continue.

III.1.2.2 Mesure du courant

Dans le cas où l'on ne s'intéresse qu'au courant continu qui traverse la cellule, un simple galvanomètre branché en série avec la contre-électrode suffit généralement. Pour des courants très faibles, des convertisseurs courant-potential de hautes performances, placés entre l'électrode étudiée et la masse, peuvent être utilisés. Pour des courants variant rapidement, un autre dispositif de mesure est obligatoire. Dans ce cas, plusieurs circuits de mesure peuvent être utilisés, la plupart reposent sur la mesure de la tension, V_s , aux bornes d'une résistance, R , parcourue par le même courant que la cellule. La **figure III.2** illustre trois circuits qui peuvent être utilisés pour la mesure de courant.

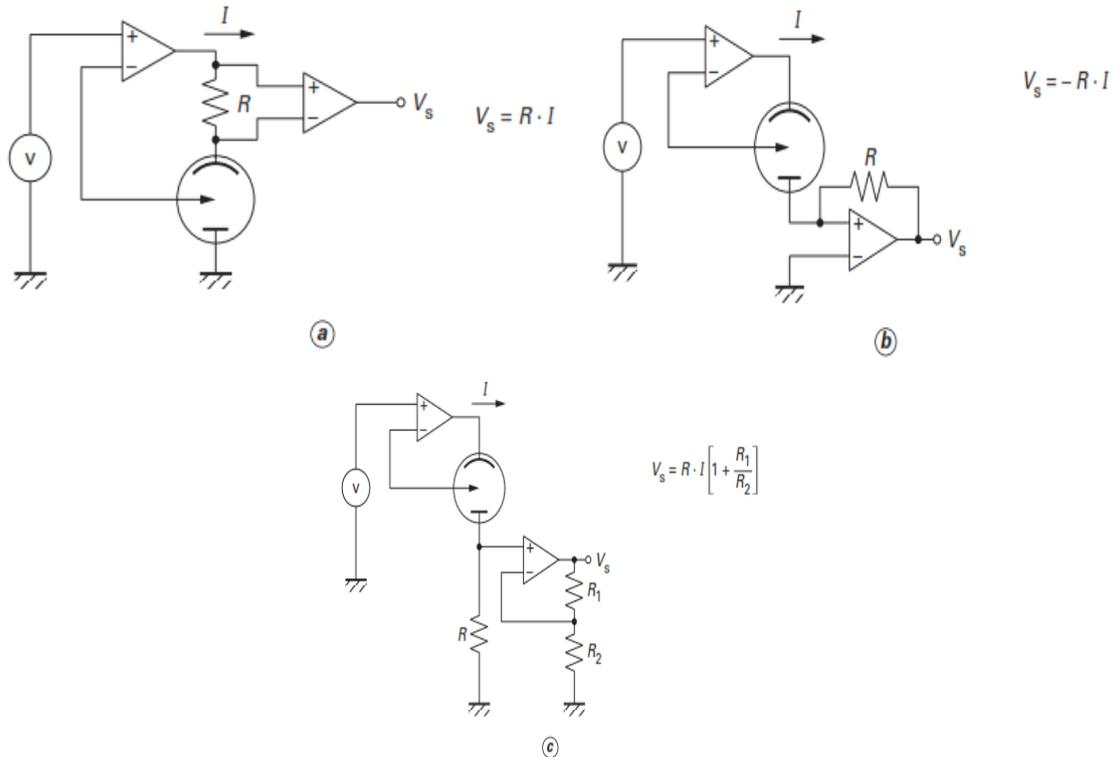


Figure. III.2. Différents schémas de mesure du courant traversant une électrode

- Le circuit (a) permet de mesurer la différence de potentiel aux bornes de la résistance R qui est interposée entre l'électrode de travail et la masse. L'électrode de travail étant reliée directement à la masse, ce circuit s'adapte aisément, par exemple, avec les mesures gravimétriques au moyen de l'EQCM (microbalance électrochimique à cristal de quartz). En revanche, la mesure du potentiel Vs nécessite un amplificateur différentiel.
- Le circuit convertisseur courant-potentiel (b) offre l'avantage de relier fictivement l'électrode de travail à la masse. Cependant, pour les forts courants, ce montage présente l'inconvénient de nécessiter un amplificateur opérationnel capable de supporter tout le courant qui traverse la cellule d'électrolyse.
- Le circuit (c) est bien adapté pour les mesures de courant particulièrement faible. Cependant, il nécessite un amplificateur différentiel pour mesurer la différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Ce composant doit avoir une très large bande passante à partir du continu et une haute impédance d'entrée.

III.2. Mesure globale des vitesses de corrosion

Avant de décrire les méthodes électrochimiques appliquées à l'étude de corrosion, quelques notions fondamentales sur la cinétique électrochimique seront exposées dans ce qui suit.

III.2.1 Processus de transfert de charge

La réaction électrochimique la plus importante est sans doute le transfert de charge, c'est-à-dire le passage du courant à travers l'interface électrolyte/électrode. la formation de la double couche à cette interface en absence de réaction électrochimique. La **figure III.3.** illustre les étapes successives de la transformation d'une espèce A en une espèce B. L'espèce A dans la solution arrive à la surface de l'électrode soit par diffusion, soit par migration (par exemple par un champ électrique si A est une espèce chargée) puis elle est adsorbée à l'interface. Elle échange des électrons avec l'électrode par une réaction d'oxydation ou de réduction. Cette étape peut être scindée en plusieurs réactions élémentaires impliquant chacune le transfert d'un seul électron. C'est l'étape de transfert de charge. L'espèce B résultante quitte ensuite la surface et diffuse vers le sein de la solution. La réaction est donc divisée en cinq étapes : deux étapes de diffusion, puis adsorption, transfert de charge et désorption. Puisque ce sont des étapes consécutives, l'étape la plus lente détermine la vitesse globale de la réaction. L'étude complète d'un processus électrochimique va donc porter sur l'identification des réactants, la séparation des réactions élémentaires à l'interface, et la description plus ou moins détaillée de leur mécanisme.

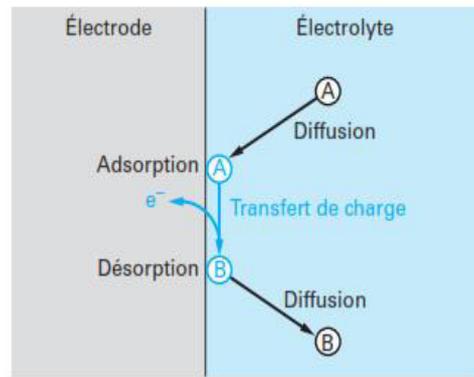


Figure. III.3. Réaction électrochimique à l'interface métal/électrolyte

III.2.1.1 Loi de Faraday

La loi de Faraday est la forme électrochimique de la loi de Lavoisier. Elle exprime donc la proportionnalité qui existe entre le nombre n_e de charges élémentaires (charge de l'électron $e = 1,602 \times 10^{-19}$ C) transférées d'un milieu à l'autre et le nombre n d'entités microscopiques (ions, atomes, molécules) ayant subi une transformation chimique dans le même temps. En termes de vitesse, cette relation s'écrit donc :

$$\frac{dn_e}{dt} = z \frac{dn}{dt} \quad \text{Eq. III.1}$$

où z est le nombre de charges électroniques échangées dans chaque transfert élémentaire.

À l'échelle macroscopique, la relation suivante s'établit entre le courant d'électrolyse I et la vitesse de réaction :

$$I = z N_A e \frac{dn}{dt} \quad \text{Eq. III.2}$$

où N_A représente le nombre d'Avogadro ($6,022 \times 10^{23}$). Le produit $N_A \cdot e$ est appelé la « constante de Faraday » et est représenté par F ($96\,485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$). La vitesse de corrosion d'un métal est alors représentée par le courant de corrosion I_{corr} (A) ou la densité de courant de corrosion j_{corr} ($\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$) rapportée à la surface géométrique de l'électrode.

III.2.1.2 Transfert de charge

Dès le début du siècle dernier, Tafel a noté une relation entre le courant et le potentiel pendant le dégagement d'hydrogène [56] :

$$\eta = a + \beta \log(I) \quad \text{Eq. III.3}$$

où η est la surtension, c'est-à-dire le potentiel par rapport à son état d'équilibre et a et β sont des constantes. β est appelé pente de Tafel, elle est définie dans le plan logarithmique usuel (à base 10) $\log(I) - E$. Par la suite, des travaux ont été effectués pour obtenir la

description de la vitesse de réaction (K) par l'équation d'Arrhenius faisant appel à l'énergie libre standard d'activation ΔG^* :

$$K = k \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right) \quad \text{Eq. III.4}$$

où R est la constante de gaz ($8,3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) et T la température. La **figure III.4.** illustre le profil de potentiel entre les deux états, oxydé et réduit, en fonction de la trajectoire réactionnelle. Cette représentation permet d'obtenir une relation linéaire entre ΔG^* et E pour le transfert simultané de z électrons si le profil d'énergie d'activation au voisinage de l'intersection est linéaire. En supposant que le potentiel à l'interface est déplacé de $z \cdot F \cdot E$ ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$), illustré par la distance de la courbe en trait plein E_0 à la courbe en pointillée E ($E > 0$), on a

$$\text{pour l'oxydation : } \Delta G^* = \Delta G^*_0 + \alpha z F E \quad \text{Eq. III.5}$$

$$\text{pour la réduction : } \Delta G^* = \Delta G^*_0 - (1 - \alpha) z F E \quad \text{Eq. III.6}$$

La hauteur de la barrière d'énergie diminue : de d'une quantité $(1 - \alpha) z F E$, pour le processus de réduction, et elle augmente de d'une quantité $\alpha z F E$, pour la réaction d'oxydation. Par substitution du terme ΔG^* dans l'équation (Eq.III.4), l'équation suivante peut être obtenue :

$$K_{red} = k_0 \exp\left(\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right) \quad \text{Eq. III.7}$$

d'où

$$K_{ox} = k_0 \exp\left(\frac{(1-\alpha) z F \eta}{RT}\right) \quad \text{Eq.III.8}$$

où k_0 représente la vitesse de la réaction au potentiel d'équilibre. De même, l'équation (Eq.III.7) peut être représentée par :

$$\ln(K_{red}) = \ln(k_0) + \frac{\alpha z F \eta}{RT} \quad \text{Eq. III. 9}$$

$$\eta = \frac{RT}{\alpha z F} [\ln(K_{red}) - \ln(k_0)] \quad \text{Eq. III.10}$$

$\ln(k_0)$ étant constant, cette expression s'identifie à l'équation empirique (14) de Tafel. Il est important de rappeler que, comme le suggère la **figure III.4.**, le coefficient α n'est pas, a priori, constant quand une grande différence de potentiel est appliquée.

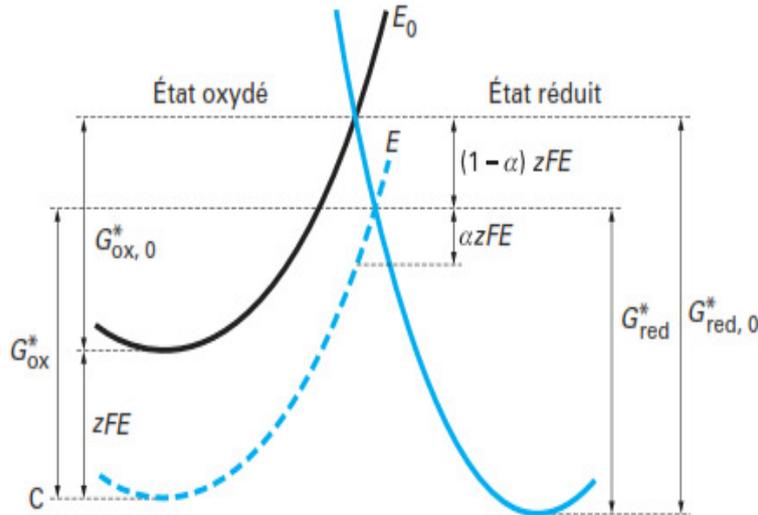


Figure III.4. Profil de potentiel entre les états oxydé et réduit

III.2.1.3 Diffusion

La chaleur se transfère spontanément d'un corps chaud à un corps froid. C'est le second principe de la thermodynamique. Un phénomène similaire apparaît également en termes de concentration pour un processus électrochimique ayant lieu à l'interface. La force motrice est le gradient de concentration. Le flux de matière obéit à la première loi de Fick [57] :

$$\phi = D \frac{C_{\infty} - C_0}{\delta} \quad \text{Eq.III.11}$$

où C_{∞} , C_0 et δ représentent respectivement la concentration au sein de la solution, celle à l'interface et l'épaisseur de la couche de diffusion. Pour le courant, la loi de Faraday donne directement :

$$I = z F D \frac{C_{\infty} - C_0}{\delta} \quad \text{Eq.III.12}$$

L'épaisseur de la couche de diffusion dans une solution stagnante est contrôlée par la convection naturelle et est donc mal définie, mais elle a une dimension comprise entre 300 et 500 μm . L'épaisseur de la couche de diffusion est en revanche bien définie pour une électrode à disque tournant, où la densité de courant limite de diffusion, j_L , s'exprime selon Levich [58] [59] :

$$j_L = 0.62 z F C_{\infty} D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} \quad \text{Eq.III.13}$$

Rappelons que l'épaisseur de la couche de diffusion est uniforme pour l'électrode à disque tournant.

III.2.1.4 Cinétique mixte

Pour un processus de corrosion, le processus cathodique est très souvent partiellement limité par la diffusion. La densité de courant de la cinétique mixte peut être exprimée selon Koutecky-Levich [59] à chaque potentiel :

$$\frac{1}{J} = \frac{1}{J_L} + \frac{1}{J_\infty} \quad \text{Eq. III.14}$$

où j_∞ indique la densité du courant d'apport de l'espèce suffisamment rapide. En traçant la courbe $J - E$ et en évaluant la valeur de J_L à partir de la courbe de polarisation (à surtension suffisamment élevée où le palier de diffusion est bien défini), il est alors possible de calculer les courbes J_∞ en fonction du potentiel.

III.2.2 Courbes de polarisation

Les concepts fondamentaux concernant les caractéristiques courant-potentiel (courbe de polarisation) étant présentés, le cas de la corrosion sera examiné plus particulièrement. Le courant, ou la densité de courant, étant mesuré de façon globale, les descriptions qui suivent concernent la vitesse de corrosion moyenne sur toute la surface de l'électrode. La corrosion est un processus d'oxydation dont la densité de courant est égale à j_a , la loi de Faraday indique alors:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{J_a M}{z F} \quad \text{Eq. III.15}$$

où m et M sont la masse et la masse atomique du métal. En termes de quantité d'électricité Q_a , après un séjour du métal dans un milieu agressif pendant une durée t , l'équation (Eq.III.15) devient :

$$m = \int_0^t \frac{J_a M}{z F} dt = \frac{Q_a M}{z F} \quad \text{Eq. III.16}$$

Or, à l'état spontané, sans polarisation externe de l'interface, donc à densité de courant globale nulle, le processus de corrosion se déroule également. En effet, le courant anodique, dû à la dissolution du métal, produit des électrons qui sont compensés par le processus cathodique. Alors, au potentiel de corrosion spontanée :

$$J = J_a + J_c \equiv 0 \quad \text{Eq.III.17}$$

Ici, J_c représente la densité de courant cathodique. Notons que J_c est une valeur négative selon les recommandations de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry).

Si les deux processus suivent tous les deux la loi de Tafel, c'est-à-dire s'ils sont régis par l'énergie d'activation, et de plus si les deux courants sont simplement additifs sans interactions entre eux, l'équation (Eq.III.17) peut être exprimée selon Stern et Geary [60] :

$$J = J_a + J_c = J_{a,0} \exp(b_a E) + J_{c,0} \exp(b_c E) \quad \text{Eq.III.18}$$

Rappelons que la constante de Tafel b et la pente de Tafel β sont reliées par l'expression suivante:

$$b = \frac{\ln(10)}{\beta} \quad \text{Eq.III.19}$$

Rappelons que b a une unité de V^{-1} et β est en V par décade. Au potentiel de corrosion (E_{corr}) le courant global est nul, comme on l'a indiqué plus haut, et l'équation (29) peut être réécrite sous la forme :

$$J = J_a + J_c = J_{corr} \{ \exp[b_a (E - E_{corr})] - \exp[b_c (E - E_{corr})] \} \quad \text{Eq.III.19}$$

Dans cette équation, j_{corr} indique la densité de courant de corrosion. Dans le plan de Tafel, $[\log(J) - E]$, les composantes J_a et J_c décrivent chacune une droite, et leur intersection donne directement la densité de courant et le potentiel de corrosion. La **figure III.5.** illustre cette situation. Il faut noter que les équations ci-dessus sont fondées sur l'état stationnaire, autrement dit les caractéristiques courant-potentiel sont indépendantes du temps. Les valeurs des paramètres cinétiques utilisées pour tracer cette figure sont proches de celles rencontrées lors de la corrosion du fer pur en milieu acide. Cette figure montre que les densités de courant partielles J_c et J_a ne se confondent avec la densité de courant globale que lorsque le potentiel s'éloigne d'environ 100 mV, plus exactement 0,08 V pour 1 % d'écart de E_{corr} . Les droites représentant les processus cathodique et anodique dans le plan semi-logarithmique ne peuvent donc être tracées qu'au-delà de ce seuil. Cette approche est séduisante car elle semble simple, mais il faut noter quelques inconvénients. En effet, l'état stationnaire est long à établir, ce qui conduit souvent à un manque de reproductibilité de la courbe stationnaire.

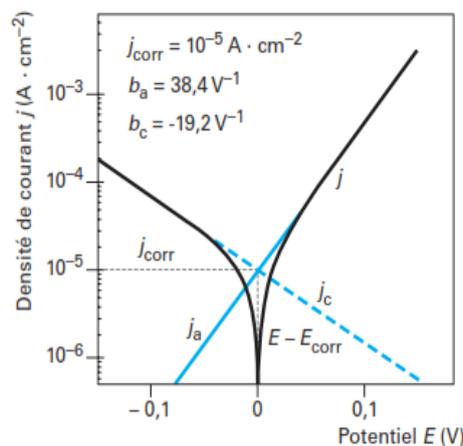


Figure III.5. Courbe de polarisation $\log(|j|) - E$ au voisinage de E_{corr}

Afin de contourner cette difficulté, on la remplace souvent par la courbe $J - E$ dynamique obtenue au cours d'un balayage lent du potentiel, mais :

- cette courbe $J - E$ dépend de la vitesse de balayage ;
- E_{corr} est souvent différent de celui défini à l'état stationnaire ;
- les domaines de potentiel nécessaires pour tracer les droites de Tafel $\log(J_a)$ et $\log(J_c)$ sont souvent trop étroits, en particulier en ce qui concerne la droite anodique ;
- pour surmonter ces deux difficultés, on a recours à l'emploi de la seule branche cathodique, c'est-à-dire $\log(J_c) - E$ jusqu'à E_{corr} stationnaire déterminé indépendamment.

L'absence d'un domaine de potentiel suffisamment large pour obtenir les droites de Tafel peut être interprétée de deux façons. Premièrement, la contribution de la chute ohmique entre les électrodes de travail et de référence induit un écart par rapport à la relation de Tafel. Il est possible de le corriger si l'on connaît la résistance d'électrolyte R_e :

$$E = U - R_e J \quad \text{Eq.III.20}$$

où U représente le potentiel mesuré. Deuxièmement, cette absence peut être due au processus électrochimique lui-même, par exemple celui impliquant plusieurs étapes élémentaires. Enfin, on peut formuler un reproche sur cette méthode d'extrapolation du fait que J_{corr} est déterminé à partir de J et E loin de E_{corr} , plus de 0,1 V si l'on se réfère à la figure 13. Il est alors préférable d'utiliser la méthode de la résistance de polarisation présentée dans le paragraphe 3.4.

III.2.3 Tracé de la courbe de polarisation

Pour une courbe $I - E$ monotone, la caractéristique courant-potentiel peut être tracée aussi bien à l'aide d'une régulation de potentiel (potentiostatique) que de courant (galvanostatique). Dans le premier cas, la réponse en courant I pour un potentiel donné E est déterminée alors que sous régulation galvanostatique le courant I est imposé au système et la réponse en potentiel E est mesurée. Connaissant l'aire de la surface de l'électrode, la densité de courant J est ensuite calculée. Il faut s'assurer que la réponse est stationnaire, c'est-à-dire qu'après une période transitoire, la réponse devient invariable dans le temps. Comme on l'a signalé dans le paragraphe précédent, les tracés stationnaires sont longs et manquent souvent de reproductibilité. On emploie alors le tracé dynamique. Si le potentiel est modifié de façon linéaire (dE/dt constant), c'est la technique potentiodynamique. Inversement si dI/dt est constant, c'est la technique galvanodynamique. Les tracés potentiodynamiques sont très largement employés en pratique car, comme montré plus haut, le domaine où la caractéristique $j - E$ suit une loi linéaire est connu et se limite à une dizaine de mV au maximum. En revanche, sous régulation de courant, il est impossible de connaître le domaine linéaire en termes de courant sans connaître le courant de corrosion. De même, lorsque le

courant global est contrôlé par le processus de diffusion, le courant ne dépend plus du potentiel, et le galvanostat ne permet plus de déterminer correctement le potentiel. Enfin, si l'interface électrochimique présente un pic de courant, il faut impérativement utiliser la régulation du potentiel. L'accessibilité et la stabilité du couplage entre le mode de régulation et la caractéristique $I - E$ est décrit en détails dans [61].

III.3. Exemples d'application

L'évaluation de la vitesse de corrosion à partir de la droite de Tafel d'une électrode de cuivre immergée dans NaCl 3 % en présence d'une faible quantité de S^{2-} sera d'abord présentée. Elle sera suivie par des mesures de la résistance de polarisation, afin d'examiner l'effet de sulfures sur la corrosion du cuivre [62] encore controversé dans la littérature. Pour certains, CuS formé à la surface de l'électrode protège le cuivre de la corrosion tandis que pour d'autres S^{2-} est un agent accélérateur de la corrosion. Les mesures de variation de masse par microbalance à cristal de quartz (EQCM) apporteront des informations complémentaires sur le rôle des ions sulfures présents en faibles quantités dans le milieu agressif.

La **figure III.6.** présente les courbes $\log(J) - E$ obtenues avec une électrode de cuivre dans une solution de NaCl 3 % en présence d'une faible concentration de sulfure. Ce milieu simule la corrosion d'un échangeur thermique refroidi par de l'eau de mer polluée. La **figure III.7.** montre que le potentiel de corrosion E_{corr} se déplace vers des valeurs plus négatives quand la concentration en S^{2-} augmente. La branche anodique a un coefficient de Tafel proche de $36 V^{-1}$ indiquée par une droite pointillée. La branche cathodique obtenue par un balayage de potentiel vers des valeurs plus négatives (non illustré ici) est plus complexe, mais au voisinage de E_{corr} , la valeur de bc est proche de $-27 V^{-1}$ (droite en pointillés), mais elle tend à diminuer avec la concentration en S^{2-} . Ces courbes semblent indiquer que la densité de courant de corrosion J_{corr} diminue quand 1 ppm de S^{2-} est présent dans l'électrolyte, puis elle augmente avec la concentration en S^{2-} . La figure 17a illustre, à titre d'exemple, la courbe de polarisation obtenue en présence de S^{2-} à 10 ppm pour le domaine de potentiels de 50 mV autour de E_{corr} . L'application de l'équation (31) à ces données permet d'évaluer la densité de courant de corrosion J_{corr} . Une méthode des moindres carrés non linéaire avec une fonction à définir par l'utilisateur d'un logiciel de tracé graphique Origin® (Origin Lab) permet de réaliser facilement cette opération. La courbe obtenue est présentée sur la même figure. La figure 17b montre les mêmes données dans un plan de Tafel. Les résultats numériques de l'ajustement des paramètres sont indiqués sur la figure 17b. Les valeurs indiquées montrent que les pentes de Tafel calculées sont différentes de celles évaluées à partir de la figure 16. Il

est fort probable que le système est plus compliqué que celui régi uniquement par la somme de deux composantes en courant obéissant à une loi d'énergie d'activation.

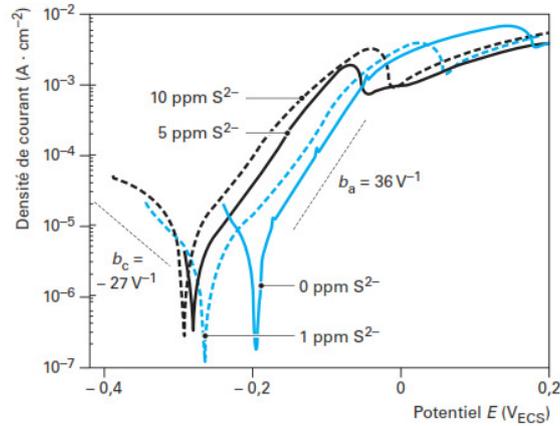


Figure III.6 Courbes $\log(J) - E$ dans NaCl 3 % en présence de S^{2-} : électrode fixe (d'après [62])

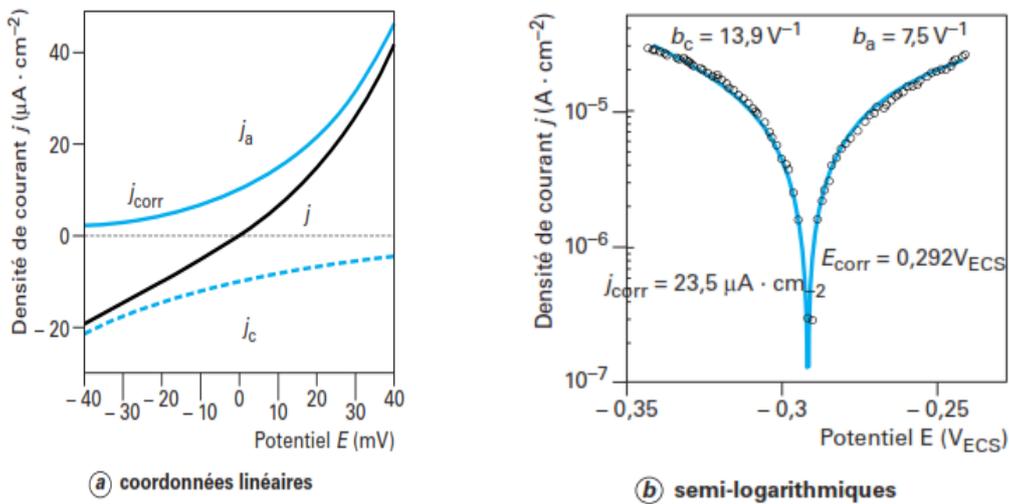


Figure III.7. Courbe de polarisation d'une électrode de cuivre immergée dans NaCl 3 % + S^{2-} 10 ppm (a) coordonnées linéaires et (b) semi-logarithmiques.

Partie IV : Techniques dynamiques

Étude de la corrosion par impédance électrochimique

Mesure de l'impédance

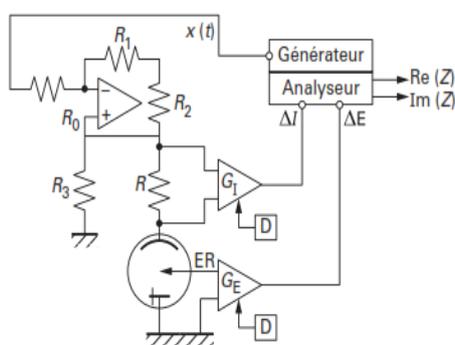
Généralités sur l'interprétation des mesures d'impédance

Résistance de polarisation et résistance de transfert : vitesse de corrosion

Exemples d'utilisation de l'impédancemétrie

IV.1 Mesure de l'impédance

Le dispositif de mesure de l'impédance de l'électrode est décrit en détail dans l'article des Techniques de l'Ingénieur. Nous donnerons seulement ici un dispositif simplifié pouvant être utilisé pour mesurer l'impédance de l'électrode polarisée au potentiel de corrosion (**figure IV.1.**). Même si l'électrode se polarise spontanément au potentiel de corrosion, c'est-à-dire avec un courant de polarisation nul, il faudra utiliser un appareillage de contrôle du point de polarisation de l'échantillon pour imposer la perturbation de l'état stationnaire nécessaire pour effectuer une mesure d'impédance. Dans ce cas, il est préférable de ne pas employer un potentiostat pour polariser l'échantillon car, si une dérive du point de polarisation survient, le potentiel imposé restant fixe, l'échantillon se trouvera polarisé à un courant non nul. Aussi, il faut utiliser un galvanostat imposant un courant nul ; ainsi, même si une dérive de l'état stationnaire intervient, l'échantillon restera polarisé à courant nul. Dans le paragraphe I.3 de la première partie, nous avons rappelé que les processus électrochimiques impliquent différentes étapes, notamment la diffusion, l'adsorption-désorption et le transfert de charge. Le transfert de charge lui-même peut se dérouler en plusieurs étapes élémentaires mettant en jeu des espèces intermédiaires de réaction si divers états d'oxydation sont impliqués. Si le processus électrochimique se déroule en plusieurs étapes consécutives, c'est l'étape la plus lente qui détermine la vitesse globale du processus. En revanche, si les étapes se déroulent en parallèle, l'étape la plus rapide détermine le courant global. Les méthodes d'étude basées sur le courant continu ne permettent pas d'accéder aux informations concernant les étapes intermédiaires. La mesure de l'impédance résolue en fréquence, en revanche, peut fournir des informations précieuses sur les différentes étapes réactionnelles, car chaque étape peut se manifester dans un domaine de fréquence distinct. C'est le principe de la méthode d'impédance électrochimique que le lecteur pourra approfondir en se rapportant au fascicule.



D désigne les décaleurs de tension continues pour éliminer les composantes continues des amplification de gain G_E et G_I qui permettent la mesure du potentiel et du courant respectivement.

Figure IV.1. Exemple de mesure d'impédance au potentiel de corrosion ($I = 0$) à l'aide d'un galvanostat (si $R_0 \cdot R_2 = R_1 \cdot R_3$) et d'un analyseur de réponse en fréquence

IV.2 Généralités sur l'interprétation des mesures d'impédance

La présence de la capacité de double couche en parallèle avec le processus de corrosion. Il faut y ajouter la résistance d'électrolyte présente entre la surface de l'électrode et la sonde de potentiel constituée par l'électrode de référence. La réponse de l'électrode au signal alternatif peut alors être représentée par un circuit électrique équivalent dit « circuit de Randles », si le signal de perturbation est suffisamment faible, c'est-à-dire quand la réponse à la perturbation reste linéaire.

IV.2.1 Circuit électrique équivalent

Le circuit de Randles est un circuit électrique équivalent constitué de la résistance d'électrolyte R_e , la capacité de double couche C_{dl} , la résistance de transfert de charge R_t , ainsi que l'impédance de diffusion dite « de Warburg » Z_W [63] (**figure VI.3.**).

L'impédance de diffusion de Warburg peut être représentée par [63] :

$$Z_W = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2}} \left(\frac{1}{C_{ox}^b \sqrt{D_{ox}}} + \frac{1}{C_{red}^b \sqrt{D_{red}}} \right) \frac{1}{\sqrt{j\omega}} \quad \text{Eq.IV.1}$$

où C^b représente la concentration au sein de la solution, D le coefficient de diffusion, j le nombre imaginaire, égal à $\sqrt{-1}$, et ω la fréquence de pulsation en $\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$ ($\omega = 2 \pi f$). L'impédance étant une quantité complexe, l'impédance du circuit de Randles peut être représentée dans le plan complexe, qui est couramment nommé plan de Nyquist. La figure 3 montre le diagramme d'impédance du circuit de Randles dans le plan de Nyquist. L'impédance faradique ne se résume pas dans la majorité des cas en une simple connexion en série de la résistance de transfert de charge R_t et de l'impédance de Warburg Z_W . En général, un circuit électrique équivalent peut être composé de plusieurs résistances et d'éléments actifs comme des capacités et des inductances. L'analyse de l'impédance faradique consiste donc à rechercher l'origine de chaque élément qui constitue le circuit électrique équivalent et, si possible, à l'associer au mécanisme détaillé du processus qui se déroule à l'interface. Nous allons présenter d'abord, de façon formelle, l'origine de l'impédance faradique.

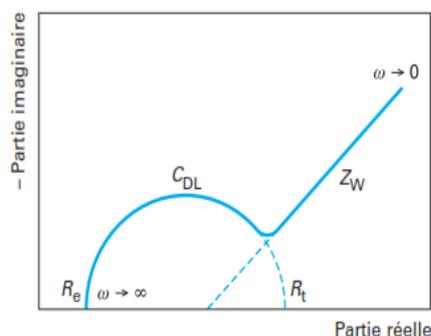
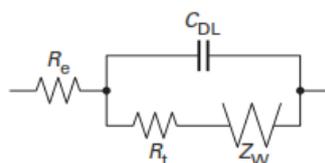


Figure IV.2. Circuit de Randles. **Figure IV.3** Diagramme de Nyquist du circuit de Randles.

VI.2.2 Impédance faradique

Nous présentons ici les principes de calcul utilisés à partir des équations d'évolution et l'expression des vitesses élémentaires et globale. La linéarisation de ces équations conduit à l'expression de l'impédance faradique.

IV.2.2.1 Équation d'évolution

Considérons un système électrochimique où la vitesse de la réaction (courant via la loi de Faraday) dépend à la fois du potentiel E et d'un paramètre x qui contrôlent son évolution avec le temps. Sans être exhaustif, X peut être :

- la concentration d'une espèce intermédiaire de réaction adsorbée qui partage la surface de l'électrode de façon bidimensionnelle (2D) ;
- l'épaisseur du film superficiel qui recouvre la surface, donc tridimensionnelle (3D) ;
- la concentration d'une espèce initiale dont l'arrivée à la surface est contrôlée au moins partiellement par la diffusion.

Le système est perturbé via le potentiel, c'est-à-dire à l'aide d'un potentiostat, alors l'équation d'évolution qui régit l'évolution du paramètre X , prend la forme :

$$\frac{dX}{dt} g[X(t), E(t)] \quad \text{Eq.IV.2}$$

En général, cette expression est non linéaire. En effet, la vitesse de transfert de charge est une fonction exponentielle du potentiel (loi de Tafel).

IV.2.2.2 Linéarisation

La linéarisation de l'équation (Eq.IV.2) suppose :

- l'existence d'une valeur stationnaire X_S correspondant à une valeur stationnaire du potentiel E_S (stationnarité) ;
- des variations faibles de $X(t)$ au voisinage immédiat de X_S . Cette contrainte implique que la perturbation de E reste également proche de E_S et que le point de fonctionnement (X_S, E_S) soit stable. Ici, la stabilité signifie que si le système est soumis temporairement à

une petite perturbation de E , après la suppression de cette perturbation, le système revient à son état initial (X_s, E_s).

Si l'on représente par $\Delta X(t)$ et $\Delta E(t)$, les variations de X et E autour de (X_s, E_s), le développement de Taylor limité au premier ordre de l'équation (Eq.IV.2) donne :

$$\frac{d(X_s + \Delta X(t))}{dt} = g(X_s, E_s) + \left(\frac{\partial g}{\partial E}\right)_{X_s, E_s} \cdot \Delta E(t) \quad \text{Eq.IV.3}$$

Dans ce calcul, le développement de Taylor est limité au premier ordre car la perturbation du système reste linéaire. Les termes sont les dérivées partielles au premier ordre de la fonction g au point (X_s, E_s). L'équation d'évolution se réduit donc à une équation différentielle du premier ordre linéaire et à coefficients constants. Cette démonstration peut être aisément étendue dans les cas où plusieurs paramètres cinétiques interviennent. L'équation (Eq.IV.2) est alors remplacée par un système d'équations dont le nombre est égal au nombre de paramètres. Pour alléger l'écriture, nous allons réécrire l'équation (Eq.IV.3) sous la forme :

$$\frac{d\Delta X(t)}{dt} = g'_X \Delta X(t) + g'_E \Delta E(t)$$

ou $g'_X = \left(\frac{\partial g}{\partial X}\right)_{X_s, E_s}$ et $g'_E = \left(\frac{\partial g}{\partial E}\right)_{X_s, E_s}$ et que : $\frac{dX_s}{dt} = g(X_s + E_s) = 0$ Eq.IV.4

à l'état stationnaire.

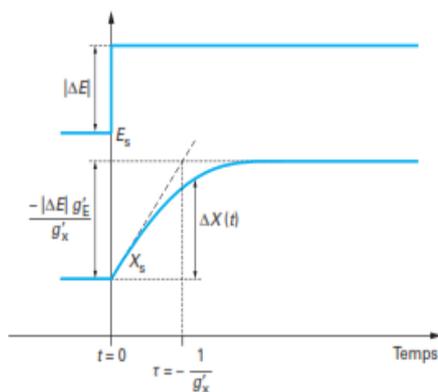


Figure IV.4. Évolution de l'échelon $\Delta E(t)$ en échelon et $\Delta X(t)$ en fonction du temps

La résolution classique par la méthode de Laplace conduit à :

$$\frac{\Delta \bar{X}(p)}{\Delta \bar{E}(p)} = \frac{g'_E}{p - g'_X} \quad \text{Eq.IV.5}$$

où $\Delta \bar{X}(p)$ et $\Delta \bar{E}(p)$ sont les transformées de Laplace de $\Delta X(t)$ et $\Delta E(t)$ et p la variable de Laplace.

IV.2.2.3 Réponse à un échelon de potentiel

Quand un échelon de potentiel d'amplitude $|\Delta E|$ à $t = 0$ est imposé à l'interface, on sait que, alors :

$$\Delta X(t) = \frac{|\Delta E| g'_E}{g'_X} [\exp(g'_X t) - 1] \quad \text{Eq.IV.6}$$

La variation de $\Delta X(t)$, suite à une perturbation de potentiel $|\Delta E|$ superposé à E_S , est illustrée sur la **figure IV.4**.

Dans cette figure, comme l'indique l'équation (Eq.IV.6), $1/g'_X$ représente la constante de temps de relaxation de X . Pour que le système s'amortisse quand $t \rightarrow \infty$, $1/g'_X$ doit être négatif. C'est la condition imposée par la stabilité.

IV.2.2.4 Réponse à une perturbation sinusoïdale de potentiel

Examinons maintenant le cas où le signal de perturbation est une sinusoïde d'amplitude $|\Delta E|$ et de pulsation ω :

$$\Delta E(t) = |\Delta E| \exp(j\omega t)$$

Nous obtenons par la transformation de Laplace inversée :

$$\Delta X(t) = \frac{|\Delta E| g'_E}{j\omega - g'_X} [\exp(j\omega t) - \exp(g'_X t)] \quad \text{Eq.IV.7}$$

Après amortissement du régime transitoire, la variation de $|\Delta X(t)|$ est également sinusoïdale avec la même pulsation ω . Nous obtenons, en accord avec l'équation (Eq. IV.5):

$$\frac{\Delta X(j\omega t)}{\Delta E(j\omega t)} = \frac{g'_E}{j\omega - g'_X} \quad \text{Eq.IV.8}$$

Nous pouvons réécrire l'équation (Eq.IV.9) :

$$\frac{\Delta X}{\Delta E} = \frac{g'_E}{j\omega - g'_X} = \frac{g'_E(-j\omega - g'_X)}{\omega^2 - (g'_X)^2} \quad \text{Eq.IV.9}$$

Dans cette expression, apparaissent les parties réelle et imaginaire :

$$\text{Re}\left(\frac{\Delta X}{\Delta E}\right) = \frac{-g'_E g'_X}{\omega^2 - (g'_X)^2} \quad \text{Eq.IV.10}$$

$$\text{Im}\left(\frac{\Delta X}{\Delta E}\right) = \frac{-g'_E \omega}{\omega^2 - (g'_X)^2} \quad \text{Eq.IV.11}$$

Tableau IV.1 forme de l'impédance faradique selon le signe du second terme de l'équation (eq. IV.13). la contribution de la capacité de double couche C_{DL} placée en parallèle avec Z_F est indiquée par un demi-cercle en pointillés.

$(\delta f/\delta X)g'_E > 0$ $R_p < R_t$	$(\delta f/\delta X)g'_E < 0$ $R_p > R_t > 0$ ou $R_p < 0 < R_t$
$(\delta f/\delta X) > 0$ et $g'_E > 0$ Adsorption de catalyseur $(\delta f/\delta X) < 0$ et $g'_E < 0$ Désorption d'inhibiteur	$(\delta f/\delta X) > 0$ et $g'_E < 0$ Désorption de catalyseur $(\delta f/\delta X) < 0$ et $g'_E > 0$ Adsorption de passivant

IV.2.2.5 Impédance électrochimique

Comme nous l'avons montré ci-dessus, l'impédance faradique Z_F peut être déterminée, soit par un échelon de potentiel, soit par un signal sinusoïdal, ou n'importe quelle forme de perturbation p à condition que l'amplitude de la perturbation soit suffisamment faible pour que la réponse reste linéaire (exemple, mesure d'impédance par bruit blanc). De plus, si le courant est de la forme :

$$I(t) = f(X(t), E(t))$$

on a :

$$\Delta I = \left(\frac{\partial f}{\partial E}\right)_{X_S, E_S} \cdot \Delta E + \left(\frac{\partial f}{\partial X}\right)_{X_S, E_S} \cdot \Delta X \quad \text{Eq.IV.12}$$

Alors :

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{1}{Z_F} = \left(\frac{\partial f}{\partial E}\right)_{X_S, E_S} + \left(\frac{\partial f}{\partial X}\right)_{X_S, E_S} \cdot \frac{\Delta X}{\Delta E} \quad \text{Eq.IV.13}$$

où $\frac{\Delta X}{\Delta E}$ est donné par l'équation (Eq. IV.5).

Le premier terme de droite de cette équation est indépendant de la fréquence et représente le transfert de charge alors que le second terme est généralement une fonction de la fréquence qui traduit l'influence de la relaxation de X induite par les changements de E :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial X}\right)_{X_S, E_S} = \frac{1}{R_t} \quad \text{Eq.IV.14}$$

Quand la fréquence tend vers zéro, l'impédance tend vers la résistance de polarisation.

Nous avons donc :

$$\frac{1}{R_p} = \frac{1}{R_t} + \left(\frac{\partial f}{\partial E} \right)_{X_S, E_S} \left(- \frac{g'_E}{g'_X} \right) \quad \text{Eq.IV.15}$$

Le terme $(\partial f/\partial X)$ indique l'effet de X sur le courant. S'il est positif, l'augmentation de X fait croître le courant, ce qui signifie que X joue un rôle de catalyseur. Au contraire, si ce terme est négatif, X est un inhibiteur ou une espèce conduisant à la passivation. Comme nous l'avons indiqué plus haut, g'_X est négatif, alors g'_E positif signifie que X augmente quand le potentiel E augmente et g'_E négatif correspond à sa diminution avec E, comme la désorption d'inhibiteur. Le tableau 1 résume ces considérations.

IV.3 Résistance de polarisation et résistance de transfert : vitesse de corrosion

Dès 1938, Wagner et Traud, en plus de la notion de résistance de polarisation, ont introduit le concept de cellules locales [64]. La surface de l'électrode au voisinage du potentiel de corrosion est divisée en aires anodique et cathodique, car les deux processus ne peuvent pas se dérouler simultanément sur le même site. Pour une corrosion généralisée, ces sites microscopiques sont répartis aléatoirement et se déplacent avec le temps. Toute la surface est le siège d'une dissolution anodique à un moment donné. Si les sites anodiques et cathodiques sont figés dans le temps, alors les corrosions localisées décrites dans le paragraphe I.2.2 seront observées. Nous pouvons exprimer les fractions superficielles des aires anodique et cathodique respectivement par θ_a et θ_c . L'équation (Eq.III.19) de la troisième partie est alors réécrite :

$$J = \theta_a J_a + \theta_c J_c \quad \text{Eq.IV.16}$$

où J_a et J_c sont les densités de courant pour chacune des aires. En admettant la loi de Tafel pour J_a et J_c , nous pouvons écrire :

$$J = \theta_a J_a \exp(b_a E) + \theta_c J_c \exp(b_c E) \quad \text{Eq.IV.17}$$

où $J_{a,0}$ et $J_{c,0}$ représentent la densité de courant locale sur les aires anodique et cathodique. Au potentiel de corrosion $J = 0$, alors :

$$J_{corr} = \theta_a J_a \exp(b_a E_{corr}) = - \theta_c J_c \exp(b_c E_{corr}) \quad \text{Eq.IV.18}$$

La résistance de polarisation peut être calculée, d'après les équations (Eq.IV.17) et (Eq.IV.18):

$$\frac{1}{R_p} = \frac{dE}{dJ} = J_{corr} \left[(b_a - b_c) + \frac{d\theta_a}{\theta_{a,corr} dE} + \frac{d\theta_c}{\theta_{c,corr} dE} \right] \quad \text{Eq.IV.19}$$

où $\theta_{a,corr}$ et $\theta_{c,corr}$ sont les fractions des aires anodique et cathodique au potentiel E_{corr} . Nous pouvons alors représenter l'équation (19) par :

$$\frac{1}{R_p} = \frac{1}{R_t} + \frac{1}{\rho_a} + \frac{1}{\rho_c} \quad \text{Eq.IV.20}$$

ρ_a et ρ_c représentent respectivement l'effet de variation des aires anodique et cathodique sur la résistance de polarisation. Si θ_a et θ_c sont indépendants du potentiel au voisinage de E_{corr} , $d\theta_a/dE$ et $d\theta_c/dE$ sont nuls, donc $1/\rho_a$ et $1/\rho_c$ le sont également. L'équation (Eq.IV.20) s'identifie alors à l'équation (35). La comparaison avec l'équation (Eq.IV.19) montre que c'est la résistance de transfert de charge R_t qui est plus directement liée à la vitesse de corrosion j_{corr} et non pas la résistance de polarisation R_p qui contient des termes liés aux variations des aires anodique et cathodique avec le potentiel. La **figure IV.5.** illustre la courbe de polarisation obtenue par un balayage du potentiel dans le domaine de la dissolution anodique du fer en milieu H_2SO_4 1 M en présence d'une faible quantité d'un inhibiteur acétylénique [65]. La courbe de polarisation décrit un cycle d'hystérésis, les flèches indiquent le sens de balayage. Cette large hystérésis persiste même avec un balayage beaucoup plus lent, mais il n'est pas permanent. Le tracé stationnaire est représenté sur la même figure par une courbe en tirets. À chaque potentiel, la densité de courant n'atteint sa valeur stationnaire qu'au bout de plusieurs minutes, mais ne dépend pas de son état initial.

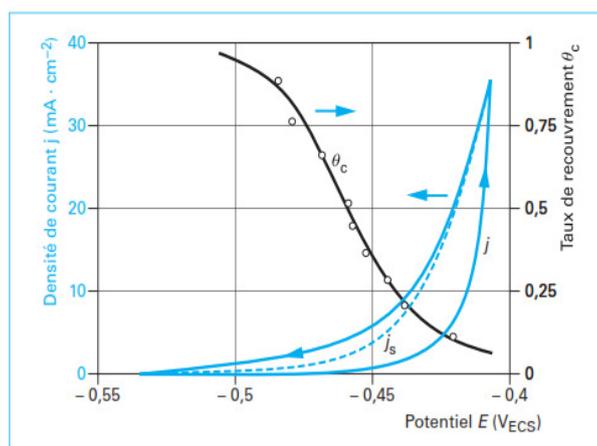


Figure IV.5. Courbe de polarisation et taux de recouvrement cathodique pour une électrode de Fe dans H_2SO_4 1 M + butyne-2-diol-1,4 1 mM, pour une vitesse de balayage du potentiel $dE/dt = 16 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ au voisinage de E_{corr} (d'après [65])

En supposant que le tracé retour de $J-E$ est trop rapide pour qu'il y ait adsorption de l'espèce cathodique, probablement H_{ads} renforcé par la triple liaison de l'inhibiteur, la comparaison avec la courbe stationnaire j_s permet d'évaluer le taux de recouvrement de surface de l'espèce d'origine cathodique θ_c . Il diminue quand le potentiel se déplace vers des valeurs anodiques. Nous avons donc constaté que θ_c dépend à la fois du potentiel et du temps. Avec les constantes de temps de relaxation τ_a et τ_c , nous pouvons écrire l'impédance faradique Z_F d'une électrode au voisinage du potentiel de corrosion sous la forme :

$$\frac{1}{Z_F} = \frac{1}{R_t} + \frac{1}{\rho_a + j\omega\tau_a} + \frac{1}{\rho_c + j\omega\tau_c} \quad \text{Eq.IV.21}$$

La **figure IV.6a.** représente le schéma électrique équivalent correspondant à l'équation (Eq.IV.21) avec ρ_a et ρ_c positif. La **figure IV.6b.** montre le diagramme d'impédance correspondant quand $\tau_a < \tau_c$.

Dans l'équation (Eq.IV.3) apparaît un terme $(\Delta X/\Delta E)$ et nous avons considéré le cas où la relaxation de X possède une constante de temps localisée [équation (Eq.IV.9)]. Or, le processus de diffusion, par exemple, présente une constante de temps distribuée. Toutefois, pour une pulsation suffisamment élevée ($\omega \rightarrow \infty$), $\Delta X/\Delta E$ tend vers zéro. L'impédance faradique s'identifie alors à la résistance de transfert de charge. Or, c'est justement ce transfert de charge qui est directement lié à la densité de courant de corrosion j_{corr} . Le tableau 2 résume les différents cas de figure pour comparer le coefficient de Stern et Geary, B, avec R_p et R_t [66].

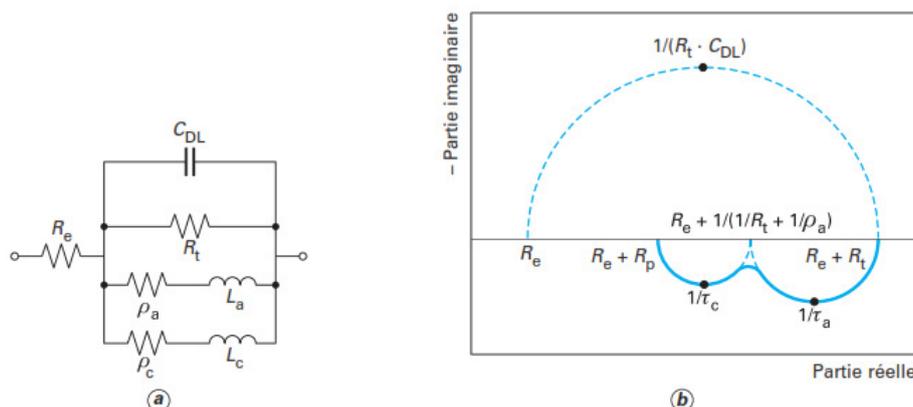


Figure IV.6. Diagramme d'impédance d'une électrode sur laquelle se déroule un processus de corrosion avec deux processus de relaxation [équation (Eq.IV.21)].

Ce tableau montre que dans la grande majorité des cas, la résistance de transfert de charge conserve le même coefficient B, et est donc moins sensible aux processus impliqués dans le mécanisme de corrosion. Le cas 5 correspond par exemple à la corrosion d'un métal passif ou bien à des produits de corrosion à la surface ayant une certaine réversibilité. Dans ce cas, la boucle capacitive observée correspond à R_p alors que R_t est difficilement accessible. Il est également important de noter que, si les produits de corrosion possèdent une certaine réversibilité, c'est bien R_p qui doit être utilisé pour l'évaluation de la vitesse de corrosion.

Tableau 2 Relation théorique entre R_t , R_p et j_{corr} pour différentes cinétiques des processus anodique et cathodique

Cas	Type de réaction		B	B'
	Anodique	Cathodique	$1/J_{corr} \cdot R_p$	$1/J_{corr} \cdot R_t$
1	$A \longrightarrow B$	$C \longrightarrow D$	$ba - bc$	$ba - bc$
2	$A \longrightarrow B$	$C \rightleftharpoons D$	ba	$ba - bc$
3	$A \longrightarrow B$	$C \dashrightarrow D$?	$ba - bc$
4	$A \longrightarrow A' \dots \longrightarrow B$	$C \longrightarrow C' \dots \longrightarrow D$?	$ba - bc$
5	$A \rightleftharpoons A' \dots \rightleftharpoons B$	$C \longrightarrow D$	$-bc$?

\longrightarrow processus d'activation

\rightleftharpoons processus limité par diffusion

\dashrightarrow processus partiellement limité par diffusion

\rightleftharpoons étape chimique

? Expression compliquée

$b = \ln(10)/\beta$ avec β pente de Tafel par décade

IV.4 Exemples d'utilisation de l'impédancemétrie

Différentes méthodes sont employées pour réduire la vitesse de corrosion. Généralement, si la méthode employée est efficace, il devient difficile de déterminer la vitesse de corrosion par exemple par la perte de masse ou à partir de l'épaisseur de la structure métallique dans un délai raisonnable. Les méthodes électrochimiques sont particulièrement bien adaptées pour l'évaluation de vitesses de corrosion très lentes, car la mesure de très faibles courants est relativement aisée. Par exemple, la densité de courant de $1 \mu A \cdot cm^{-2}$, soit $R_p \approx 20 k\Omega \cdot cm^2$ d'une structure en acier correspond en effet à une perte d'épaisseur de $10 \mu m$ par an ou à la perte de masse de $8 mg \cdot cm^{-2} \cdot an^{-1}$.

L'étude de l'effet anticorrosion du bi-triazole (BiTA) par la microbalance à cristal de quartz (EQCM). La figure 7 illustre les spectres d'impédance relevés après deux heures d'immersion. En absence d'inhibiteur, le diagramme d'impédance montre une contribution de la diffusion en basse fréquence, mais cette boucle disparaît avec le temps, et seule une boucle capacitive aplatie persiste. En présence de BiTA à 1 mM, deux boucles capacitatives et une boucle inductive sont observées. Cette boucle, observée à basse fréquence, peut être attribuée, à la désorption d'inhibiteur quand le potentiel se déplace vers des valeurs plus positives. Enfin, à une concentration 10 mM, seules deux boucles capacitatives demeurent. L'absence de boucle inductive peut être expliquée de deux manières ; soit la constante de temps de ce processus devient trop grande pour être observée à la plus basse fréquence de perturbation

utilisée (10 mHz) ou, à cette concentration, la désorption du BiTA s'effectue à un potentiel nettement plus anodique que le potentiel de corrosion.

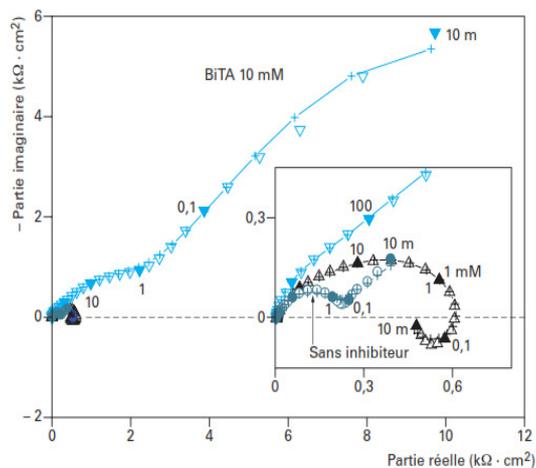


Figure IV.7. Diagrammes d'impédance obtenus après 2 h d'immersion ; Cu|NaCl 3 % pH = 9,25 + BiTA 0,1 ou 10 mM (d'après [4])

Références bibliographiques

- [1] N. Le Bozec, Réaction de Réduction de l'Oxygène sur les Aciers Inoxydables en Eau de Mer Naturelle, Thèse de Doctorat, Université de Bretagne Occidentale, (2000).
- [2] D. Landolt, Corrosion et Chimie de Surface des Matériaux, Traité des Matériaux 12, Edition Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, (1993).
- [3] K. Rouibah, mémoire de magistère" Contribution à l'Etude du Comportement Electrochimique du Couple Galvanique Acier au Carbone/Anodes de Zinc dans l'Eau de Mer Naturelle, (2003).
- [4] F.Dabosi, G.Béranger , B.Baroux ,Corrosion localisée, Les Editions de Physique, (1994)
- [5] M. POURBAIX. Atlas d'équilibres électrochimiques. Éditions Gauthiers-Villars (1963).
- [6] M. KEDDAM, O.R. MATTOS et H. TAKENOUTI. The dissolution and passivation of Fe and Fe-Cr alloys in acidified sulfate medium. Corrosion Science, 19 (1978) 1105.
- [7]. B. Stanislas, Etude du Dimensionnement Optimal d'un Système de Protection Cathodique, Alimenté par Energie Solaire , Université de Boumerdès, (2010).
- [8]. E. W. Skerray, L. L. Shreir, Corrosion, Newnes Butterworth , London, (1976).
- [9]. D. Landolt, « Corrosion et Chimie de Surface des Métaux », Presses polytechniques et universitaires Romandes, Lausanne, (1993).
- [10]. D. Landolt, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, (1993).
- [11] D.Landolt, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, 1st Edition, Alden Press, Oxford (1993).
- [12] J.Benard, A.Michel, J.Philibert. J.Talbot, Métallurgie générale, Masson Edition (1969).
- [13] C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pébère, *Corrosion et anticorrosion*, **chapitre 13**. Lavoisier, Paris, (2002).
- [14] E. Schaschl. NACE Corrosion Inhibitors, USA, National Association of Corrosion Engineers, (1973) 28.
- [15] E.HEITZ, Monitoring corrosion inhibition in practice. 4^{ème} symposium européen sur les inhibiteurs de corrosion, Ferrare, 432 (1975) 432.
- [16] S.ZAMFIR, R.VIDU, V.BRÎNZOI, Coroziumea materialelor metalice, Ed. Didactica si pedagogica, R.A. Bucuresti, , ISBN 973-30-2928-9, (1994) 230
- [17] E.HAMER NORMAN,Scope and importance of inhibitor technology, Corrosion, NACE, 28 (1973) 41.
- [18] I.L. Rozenfeld, Corrosion Inhibitors, McGraw-Hill, (1981).
- [19] C.C. Nathan, Corrosion Inhibitors, NACE, Houston, (1973).

- [20] S. Locquet, M. Lagrenée, J. Bonnans, F. Bentiss, Patent Wo, (2002)10179.
- [21] M. BOUNOUGHAZ, "les inhibiteurs de corrosion", CRD/SH/CALCOR, (17 mai 1995) 34.
- [22] E. Schaschl. NACE Corrosion Inhibitors, USA, National Association of Corrosion Engineers, (1973) 28.
- [23] J. BERNARD, A. MICHEL, J. PHILIBERT, J. TALBOT. "Métallurgie générale", 2^{ème} édition MASSON, Paris, 409 (1984) 412.
- [24] CHRISTIAN FIAUD, " Protection des tuyauteries contre la corrosion" www.techniques-ingenieur.com -, CORR (2006) 660.
- [25] M. Bounoughaz, les Inhibiteurs de Corrosion, CRD/SH/CALCOR, (17 mai 1995) 34.
- [26] J. P. MILLET, Durabilité et corrosion (cours Master Science et Technologie des Matériaux), Pitesti, (2008)
- [27] J.G.N. Thomas, 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, (1980) 453.
- [28] L.I. Antropov, 1st International Congress on Metallic Corrosion, Butterworths, London, (1962) 147.
- [29] N. Hackerman, A.C. Makrides, J. of Ind. And Eng. Chem. 46 (1954) 523.
- [30] E. McCafferty, Corrosion Control by Coatings, H. Leidheiser editor, Science Press, Princeton, N.J., (1979) 279.
- [31] G. Trabanelli, Corrosion Mechanisms, F. Mansfeld editor, Marcel Dekker, New York, (1987) 119.
- [32] B. Sathianandhan, K. Ralahrishnan, N. Subramyan, Br. Corros. J. 5 (1970) 270.
- [33] D. Chadwick, T. Hashemi, Corros. Sci. 20 (1978) 88.
- [34] R. R. Annand, R.M. Hurd, N. Hackerman, J. Electrochem. Soc. 112 (1965) 138.
- [35] G. Trabanelli, F. Zucchi, G. Gullini, V. Carassiti, Werkstoffe und Korrosion, (1968) 407.
- [36] F. Zucchi, G. Trabanelli, G. Gullini, Electrochimica Metallorm, 3 (1968) 407.
- [37] P. BOMMERSBACH, Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous influencé de la température et de conditions hydrodynamiques: caractérisation par techniques électrochimiques, *Thèse génie des matériaux*, Lyon: INSA de LYON, 05 ISAL 0060 (2005) 154.
- [38] D. Landolt, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, 1st Edition, Alden Press, Oxford, (1993) 489.
- [39] B. Assouli, Thèse de doctorat, INSA de Lyon, 02 ISAL 0103 (2002) 164.
- [40] S. Muralidharan, M. A. Quraishi, S. V. K. Iyer, Corros. Sci. 37 (1995) 1739.

- [41] A. Ghanbari et al. / *Materials Chemistry and Physics* 124 (2010) 1205.
- [42] Bin Xu, Weinan Gong, Kegui Zhang, Wenzhong Yang, Ying Liu, Xiaoshuang Yin, Hong Shi, Yizhong Chen. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 51 (2015) 193.
- [43] F. Touham, A. Aouniti, Y. Abbed, B. Hammouti, S. Kertit, A. Ramdani, *Bull. Electrochem.*, 16 (2000) 245.
- [44] E. Stupnisek-Lisac et Z. Ademovic, 8th European Symposium on Corrosion Inhibitors, *Ann. Univ. Ferrara, Italy*. 10 (1995) 257.
- [45] M.K. Pavithra, T.V. Venkatesha, K. Vathsala, K.O. Nayana, *Corrosion Science* 52 (2010) 3811.
- [46] E.A. Flores, O. Olivares, N.V. Likhanova, M.A. Domínguez-Aguilar, N. Nava, D. Guzman-Lucero, M. Corrales, *Corrosion Science* 53 (2011) 3899.
- [47] F. Zucchi, G. TrabANELLI, *Proc. 7th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Univ. Ferrara, Italy, N.S., Sey. V, Suppl. 5* (1990) 330.
- [48] Ganesha Achary, H.P. Sachin, Y. Arthoba Naik, T.V. Venkatesha, *Materials Chemistry and Physics* 107 (2008) 44.
- [49] F. Baghaei Ravari and A. Dadgarenezhad, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 51. 1 (2015) 138.
- [50] R. Yildiz, A. Döner, T. Doğan, I. Dehri. *Corrosion Science*, 82 (2014) 125.
- [51] M.M. Hamza, S.S. Abd El Rehim, Magdy A.M. Ibrahim, *Arabian Journal of Chemistry*, 6 (2013) 413.
- [52] S.T. Arab, A.M. Al-Turkustani, *Portugaliae Electrochimica Acta*, 24 (2006) 53.
- [53] E. Kowsari, M. Payami, R. Amini, B. Ramezanzadeh, M. Javanbakht. *Applied Surface Science*, 289 (2014) 478.
- [54] P. Mourya, P. Singh, A.K. Tewari, R.B. Rastogi, M.M. Singh. *Corrosion Science* 95 (2015) 71.
- [55] M.A. Hegazy, A.M. Badawi, S.S. Abd El Rehim, W.M. Kamel. *Corrosion Science* 69 (2013) 110.
- [56] TAFEL (J.) . Über die Polarisation bei kathodischer Wasserstoffentwicklung. *Z. Physik. Chem*, 50 (1905) 641.
- [57] A . FICK. On liquid diffusion. *Phil. Mag*, 10 (1855) 30.
- [58] A. AMBARI, C. DESLOUIS, B. TRIBOLLET. Frequency response of the mass transfer rate in a modulated flow at electrochemical probes. *Int. J. Heat Mass transfer*, 29 (1986) 35.
- [59] BARD (A.J.) et FAULKNER (L.R.) . *Electrochemical methods : fundamentals and applications ; second edition*. John Wiley and Sons, New York (2000).

- [60] M. STERN et A.L. GEARY. A theoretical analysis of the shape of polarization curves. *J. Electrochem. Soc.*, 104 (1957) 56.
- [61] C. GABRIELLI, M. KEDDAM, H. TAKENOUTI. A-C techniques in the study of corrosion and passivity. Dans « *Treatise on Materials Science and Technology* », vol. 23, « *Corrosion : aqueous processes and passive films* », édité par J.C. SCULLY, Academic Press, London, (1983) 395.
- [62] K. RAHMOUNI, M. KEDDAM, A. SRHIRI, H. TAKENOUTI. Corrosion of copper in 3 % NaCl solution polluted by sulphide ions. *Corros. Sci.*, 47 (2005) 3249.
- [63] J.E. RANDLES. Kinetics of rapid electrode reactions. *Discuss. Faraday Soc.*, 1 (1947) 11.
- [64] G. GALICIA, N. PÉBÈRE, B. TRIBOLLET, V. VIVIER. Local and global electrochemical impedances applied to the corrosion behaviour of an AZ91 magnesium alloy. *Corrosion Science*, (2009).
- [65] I. EPELBOIN, Ph. MOREL, H. TAKENOUTI. Corrosion inhibition and hydrogen adsorption in case of iron in a sulfuric aqueous medium. *J. Electrochem. Soc.*, 118 (1971)1282.
- [66] I. EPELBOIN, C. GABRIELLI, M. KEDDAM, H. TAKENOUTI. A-C impedance measurements applied to corrosion studies and corrosion rate determination. Dans « *Electrochemical Corrosion Testing* », édité par F. MANSFELD et U. BERTOCCHI. American Society for Testing and Materials, PA. Philadelphia, 727 (1981)150.

CHAPITRE II

Synthèse des inhibiteurs

et

Conditions expérimentales

Partie I: Synthèse des sels organiques

1. Etude bibliographie

1.1 Généralités sur liquides ioniques

1.1.1 Définition

I. 1.1.2 Synthèses

1.1.2.1 Réaction de quatrenisation du noyau imidazole

1.1.2. Nomenclature et acronymes des LI

2. Mode opératoire

3. Caractérisation

I. 1. Etude bibliographie

I. 1.1 Généralités sur liquides ioniques

I.1.1.1 Définition

Les liquides ioniques (LI) sont des sels liquides se différenciant de l'ensemble des sels fondus par une température de fusion inférieure à 100°C (arbitrairement fixée en référence à la température d'ébullition de l'eau) mais un grand nombre d'entre eux sont liquides à température ambiante (**Figure I.1**). Les LI sont constitués d'un cation le plus souvent organique, associé à un anion organique ou inorganique et les combinaisons cations/anions possibles sont très nombreuses (>10⁶) et en constante évolution.[1]

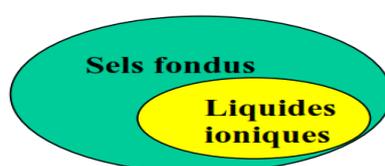


Figure I.1. Les LI, un sous-ensemble des sels fondus

Les cations rencontrés sont généralement volumineux et dissymétriques. Les plus classiques sont des ammoniums ou phosphoniums quaternaires, tels que les tétraalkylammoniums ou tétraalkylphosphoniums mais de nombreux LI sont à base de systèmes hétéroaromatiques comme les alkylpyridiniums, les triazoliums ou encore des alkylpyrrolidiniums. Les plus étudiés sont les sels d'imidazoliums diversement substitués sur les atomes d'azote et de carbone. (**Figure I.2**)

De plus, toute une série de cations fonctionnalisés a été récemment développée notamment des cations portant des groupements amines [2], alcools ou éthers[3-4], acides carboxyliques ou esters[5], thiols[6], vinyl et allyl [7-8], alcynes [9-10] ou encore nitriles[11-12]. Des cations chiraux ont également été synthétisés [13-14].

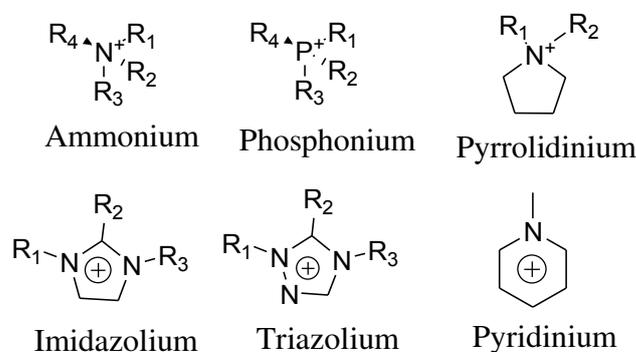


Figure I.2. Cations des LI

Les anions mis en œuvre sont des anions inorganiques ou organiques (**Tableau I.1**). Les anions tétrafluoroborate (BF_4^-) et hexafluorophosphate (PF_6^-) très utilisés en chimie organique ou organométallique pour conférer une solubilité recherchée aux espèces ioniques sont à la base de très nombreux sels liquides. Pour ce qui est des anions organiques, les anions fluorés (CF_3CO_2^-) sont très intéressants notamment en catalyse organométallique. Les dérivés sulfoniques : CF_3SO_3^- , $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ et $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ sont également très étudiés pour leur stabilité thermique et leur pouvoir faiblement coordonnant. Récemment d'autres anions à propriétés spécifiques ont été développés tels que des anions chiraux [15-16] ou des anions fonctionnalisés par des nitriles [17], des hydroxyborates [18] ou des bases de Lewis [19]. Des systèmes anioniques à base d'hétéropolyanions ou de sels métalliques sont également étudiés [20-23].

Tableau I.1 : exemple d'anions de LI

Anions inorganiques	Anions organiques
Cl^- , F^- , Br^- , I^-	CH_3CO_2^- , CH_3SO_4^- , $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$ (= OTs)
BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^- , AsF_6^-	CF_3CO_2^- , $\text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3^-$
NO_3^- , ClO_4^-	CF_3SO_2^- (= OTf)
$\text{Al}_x\text{Cl}_{(3x+1)}^-$, $\text{Al}_x\text{Et}_x\text{Cl}_{(2x+1)}^-$	$\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ (= NTf ₂)
CuCl_3^- , AuCl_4^- , ZnCl_3^- , SnCl_3^-	BR_4^- , R_3BOH^-

I. 1.1.2 Synthèses

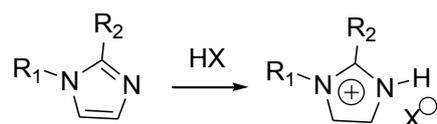
Comme de nombreuses associations de cations et d'anions sont possibles, nous avons restreint cette partie bibliographique à la préparation de LI dérivés d'imidazoliums. La synthèse de ces LI s'effectue en deux étapes :

- la quaternisation du noyau imidazole
- l'échange d'anion

I. 1.1.2.1 Réaction de quaternisation du noyau imidazole

La préparation du cation peut être effectuée soit par protonation en milieu acide soit par quaternisation d'une amine par un halogénure d'alcane.

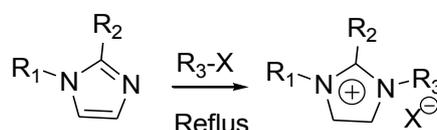
- La protonation des imidazoles par un acide conduit directement aux sels d'imidazoliums désirés. Cette technique ne permet pas la préparation de sels d'imidazoliums alkylés en position [24-29].



R1 et R2 = alkyl, H

X = Cl, NO₃, BF₄, PF₆

- La substitution nucléophile d'halogénures d'alcanes par les imidazoles conduit avec de bons rendements aux halogénures d'imidazoliums correspondants[24-29]. Cette méthode a l'avantage d'utiliser des réactifs commerciaux et bon marché mais nécessite souvent la distillation des réactifs et des temps de réaction importants (plusieurs jours avec les chloroalcanes) même s'ils peuvent être réduits par utilisation des micro-ondes [30-31], des ultrasons [32] ou en opérant sous pression.



R1, R2 et R3 = alkyl

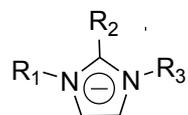
X= Cl, Br, I, OTf ou OTs

La réactivité des halogénures d'alcanes croit dans l'ordre : Cl > Br > I, les fluorures ne pouvant être préparés de cette manière. La réaction de quaternisation d'amine par des triflates ou des tosylates est également possible du fait de la présence d'un très bon groupe partant et peut être réalisée à température ambiante. Ces réactions peuvent être effectuées sans solvant mais dans tous les cas, cette étape est réalisée sous atmosphère inerte du fait du caractère extrêmement hygroscopique voire hydrolysable des réactifs et des produits.

I.1.1.2. Nomenclature et acronymes des LI

La dénomination des cations imidazolium (R₁R₂R₃IM) utilisés par la suite est présentée dans le tableau suivant :

Tableau I.2. Nomenclature utilisée pour la dénomination des cations imidazoliums
Les anions (X) bis(trifluorométhanesulfonyl)imides et trifluoromethylsulfonate seront désignés par NTf2 et OTf respectivement.



Nom du cation	Acronyme	R1	R2	R3
1- éthyl -3- méthylimidazolium	EMIM	CH ₃	H	C ₂ H ₅
1- butyl -3- méthylimidazolium	BMIM	CH ₃	H	C ₄ H ₉
1- hexyl -3- méthylimidazolium	HMIM	CH ₃	H	C ₆ H ₁₃
1- octyl -3- méthylimidazolium	OMIM	CH ₃	H	C ₈ H ₁₇
1- décyl -3- méthylimidazolium	DMIM	CH ₃	H	C ₁₀ H ₂₁
1,3 - dibutylimidazolium	BBIM	C ₄ H ₉	H	C ₄ H ₉
1- butyl -2,3- diméthylimidazolium	BMIM	CH ₃	CH ₃	C ₄ H ₉

II.2.1 Mode opératoires

1,3-diméthyl-2-hydroxyméthylimidazolium (I) et 1,3-diméthyl-2-hydroxyméthylbenzimidazolium (II):

Le (1-méthyl-1*H*-imidazol-2-yl) méthanol ou (1-méthyl-1*H*-benzimidazole-2-yl) méthanol sont mises en présence de 3 équivalents d'iodure de méthyle dans l'acétonitrile. Après chauffage à reflux du mélange réactionnel (suivi par CCM), le mélange est concentré sous pression réduite et le résidu est filtré puis lavé à l'acétonitrile. Le 1,3-diméthyl-2-hydroxyméthylimidazolium (I) et 1,3-diméthyl-2-hydroxyméthylbenzimidazolium (II) ont été isolés par simple filtration.

Les rendements sont regroupés dans le **Tableau I.3** et le mécanisme réactionnel est décrit dans le schéma (3) :

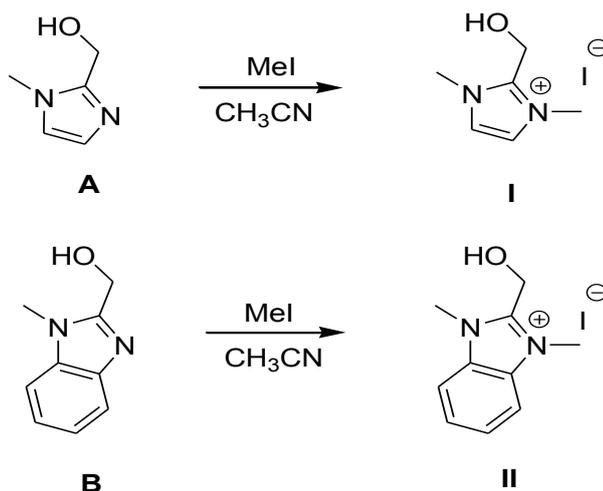


Tableau I.3 : Les rendements des inhibiteurs préparés:

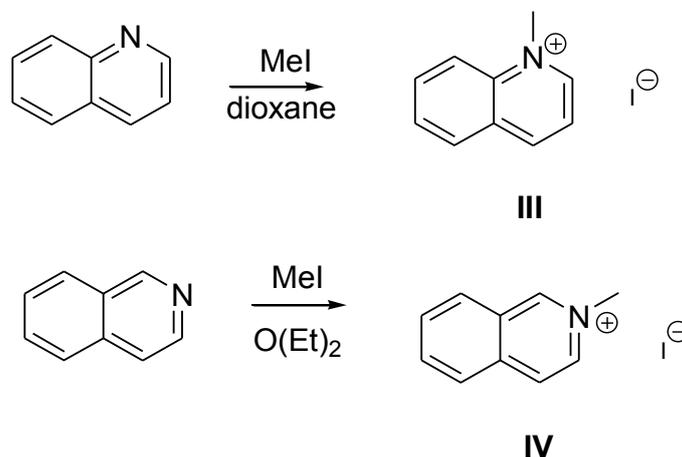
Composés	Rdt %	Aspect du produit
I	91	Solide blanc
II	85	Solide blanc

Préparation d'iodure de 2-méthylquinolinium (III):

Dans un ballon, on dissout (4 mmol, 525mg, 1 éq) de quinoline et (20 mmol, 2.84g, 5 éq) d'iodure de méthyle dans le dioxane ($V \approx 10$ ml) sous azote. Chauffer sous agitation au reflux pendant 2h. Refroidir le mélange réactionnel à température ambiante, le solide obtenu est filtré sur entonnoir Büchner puis lavé avec Et_2O . Le rendement est 90% (5.13g) cristaux orange. [33]

Préparation d'iodure de 2-méthylisoquinolinium (IV):

Dans un ballon, dissoudre (27.2 mmol, 1.67 ml) d'iodure de méthyle et (21.7 mmol, 2.8 g) d'isoquinoline dans 10 ml de diéyle éther. Laisser la réaction 2h à température de 35-40°C. Laver les cristaux avec (3×10 ml) de diéyle éther. [34] le rendement est 90% (5.13g) cristaux jaune.



I.3. Caractérisation

les points de fusion sont déterminés à l'aide d'un appareil Electrothermal IA 9000. Les spectres RMN ^1H ont été enregistrés dans D_2O à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier Avance DPX (Bruker) (^1H à 250MHz). Les déplacements chimiques sont exprimés en partie par million (ppm). Les spectres IR ont été enregistrés sur un spectromètre Shimadzu FTIR-8201. Les fréquences d'absorption sont données en cm^{-1} .

les données de RMN ^1H (valeurs de δ , D_2O) pour les quatre produits sont présentées ci-dessous de façon à rencontrer les substituant ou l'hétéroatome le plus rapidement possible.

1,3-diméthyl-2-hydroxyméthylimidazolium (I):

On notera sur le spectre infrarouge du composé (I), l'existence d'une bande à 3282.6 cm^{-1} qui correspond à l'élongation de la liaison O-H. Les bandes à 1647.1 , 1542.9 , 775.3 cm^{-1} qui caractérisent les liaisons C=N, C=C et C-H aromatiques, respectivement.

L'analyse spectrale en résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H) du 1,3-diméthyl-2-hydroxyméthylimidazolium (I), montre, un signal sous forme d'un singulet à 3.83 ppm qui correspond aux six protons des deux groupements méthyles. Le groupement CH_2 liés à l'atome d'azote donne un signal à 4.86 ppm sous forme d'un singulet, alors que les protons du noyau imidazole résonnent sous forme d'un singulet à 7.36 ppm.

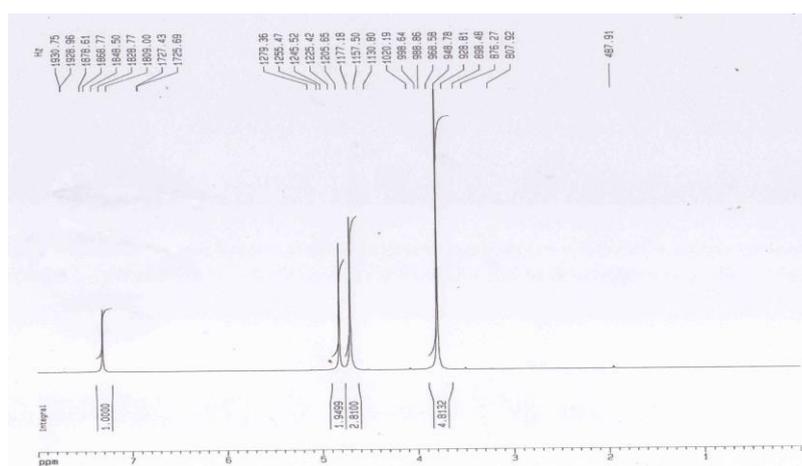


Figure I.2. Le spectre RMN ^1H ont été enregistrés dans D_2O pour 3-diméthyl-2-hydroxyméthylimidazolium (I).

1,3-diméthyl-2-hydroxyméthylbenzimidazolium (II):

On relèvera, en spectroscopie Infra-Rouge (FTIR), la présence d'une bande d'absorption caractéristique à 3205.5 cm^{-1} correspondant à une vibration d'élongation du groupement hydroxyle. On révélera aussi l'existence des bandes caractéristiques du noyau aromatique (1624.0 cm^{-1} , C=N), (1535.2 cm^{-1} , C=C), (864.1 cm^{-1} , C-H aromatique).

L'analyse spectrale en résonance magnétique nucléaire du proton (RMN¹H) du 1,3-diméthyl-2-hydroxyméthylbenzimidazolium (II), montre, un signal sous forme d'un singulet à 3.97 ppm qui correspond aux six protons des deux groupements méthyles.

Le groupement CH₂ liés à l'atome d'azote donne un signal à 5.05 ppm sous forme d'un singulet, alors que les protons du noyau benzimidazole résonnent sous forme de deux multiplet indépendants dans les deux intervalles suivant : 7.74-7.67 et 7.58-7.50 ppm.

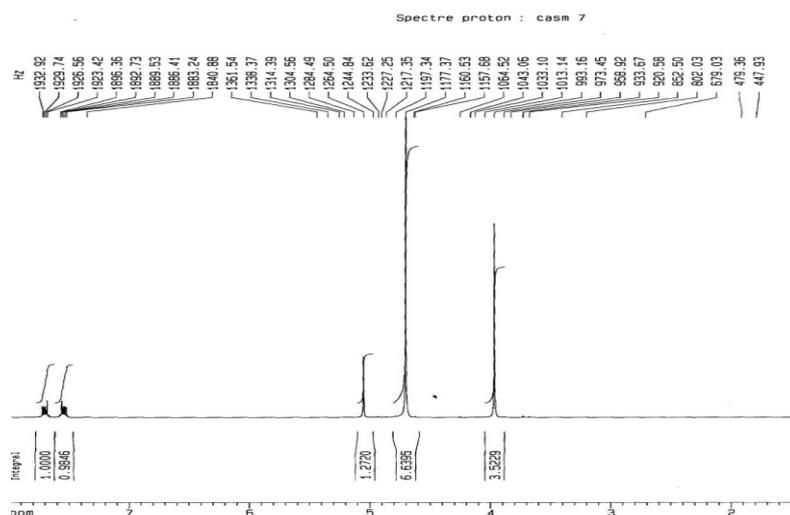


Figure I.3. Le spectre RMN ¹H ont été enregistrés dans D₂O pour 1,3-diméthyl-2-hydroxyméthylbenzimidazolium (II).

Un cristal adéquat pour la diffraction des rayons X a été choisi pour la détermination structurale du composé (II). Figure 5.

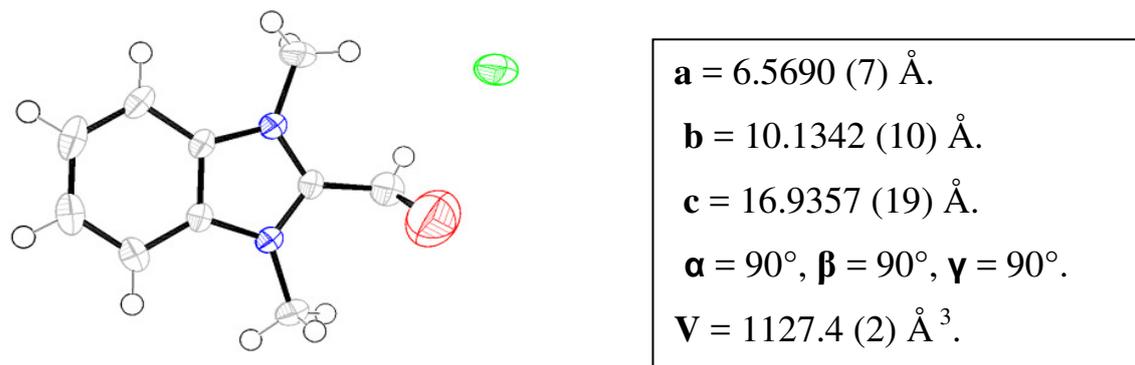


Figure I.4. Représentation ORTEP du composé $[\text{mmbimOH}]^+$, Γ (II).

L'analyse des données cristallographique montre que l'unité asymétrique du composé (II) contient un noyau benzimidazole possédant en position 2 un groupement hydroxyméthyl et deux groupements méthyles en positions 1 et 3. La charge du cation est balancée par la présence d'ion iodure représenté sur la **Figure I.4**.

Iodure de 2-méthylquinolinium (III):

^1H RMN 250 MHz, D_2O) δ 2.09 (s,3H,CH₃), 7.87 (m,2H,Ar), 8.12 (m, 2H, Ar), 8.23 (m,1H, Ar), 8.98 (d ,1H, Ar) 9.51(m, 9.05, 1H,Ar)

Iodure de 2-méthylisoquinolinium (IV):

^1H RMN 250 MHz, D_2O) δ 2.07 (s,3H,CH₃), 7.88 (m,2H,Ar), 8.06 (m, 2H, Ar), 8.26 (m,1H, Ar), 9.51(s, 9.05, 2H,Ar)

Partie II : Conditions expérimentales**1. Matériau****2. Solution****3. Etude gravimétriques****4. Etude électrochimiques****4.1. Cellule électrochimique****4.2. Electrode de travail****4.3. Electrode de référence et contre-électrode****4.4. Suivi de potentiel de corrosion****4.5 Impédance électrochimique****4.5. Courbes courant-tension**

II.1. Matériau

Les matériaux utilisés comme électrode de travail quatre types d'acier dont la composition chimique est donnée dans le tableau II.1.

Tableau II.1. La composition chimique des aciers étudiés.

	C	Mn	Si	S	P	Cr	Mo	Al	Na	Fe
Acier doux	0.001	0.63	0.24	-	-	1.34	0.15	0.18	0.35	97.11
NC35	0.35	0.45	0.25	0.035	0.035	1.7	-	-	-	97.18
E24	0.25	1.5	0.18	0.035	0.04	-	-			97.99
XC38	0.37	0.72	0.25	0.025	0.035	-	-	-	-	98.6

II.2. Solution

La solution acide est préparée à partir de la solution commerciale, acide sulfurique (96 – 98%) en utilisant de l'eau distillée. La gamme des concentrations utilisées pour les quatre inhibiteurs préparés est de 0.1 mmole/l (.1mM) à 5 mmole/l (5mM). Cette gamme de concentration a été déterminée après étude de la solubilité des inhibiteurs dans le milieu corrosif.

II.3. Etude gravimétrique

Les essais de perte de poids ont été réalisés dans un bécher de 50 ml. Un bain Marie (Kottermann Labrtechnik) a été utilisé pour permettre le maintien de l'électrolyte à la température désirée. Le volume d'électrolyte est de 20 ml. Les échantillons sont, dans ce cas, sous forme rectangulaire de surface 1.3 cm². Avant chaque essai, L'échantillon subit un polissage de la surface au papier abrasif de granulométrie de plus en plus fine (SiC #100, SiC #400, SiC#2000), suivi d'un rinçage à l'eau distillée, puis un dégraissage à l'éthanol et un rinçage à l'eau distillée, enfin un séchage.

Les échantillons de l'acier ont été immergés pendant 4h dans H₂SO₄ 0.5 mol/l, en absence et en présence d'inhibiteur.

La valeur de l'efficacité inhibitrice donnée est la moyenne de trois essais effectués dans les mêmes conditions pour chaque concentration. Elle est donnée par la relation suivante :

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

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

II.4. Etude électrochimique

II.4.1. Cellule électrochimique

Les essais électrochimiques ont été réalisés avec une cellule en verre pyrex d'une contenance de 25 ml (figure II.2). Avant chaque expérience, la cellule a été nettoyée à l'éthanol, rincée à l'eau distillée et séchée.



Figure II.1 Schéma du dispositif expérimental utilisé lors des mesures électrochimiques

II.4.2. Electrode de travail

L'électrode de travail est constituée d'un barreau cylindrique en acier de 1 cm². La surface latérale du cylindre a été revêtue d'une gaine thermo-rétractable étanche afin d'exposer à la solution agressive seulement. Avant chaque manipulation, l'électrode a été polie à l'aide de papiers de carbure de silicium du grade 200 au grade 2000.

II.4.3. Electrode de référence et contre-électrode

L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel saturé (ECS) modale (Gamry), schématisée par la séquence électrochimique Hg / Hg₂Cl₂ / KCl sat. Celle-ci présente un potentiel de + 0,241 V par rapport à l'électrode standard d'hydrogène. La contre-électrode est constituée d'une file de platine (Gamry).

Les mesures électrochimiques sont réalisées dans une cellule en verre pyrex à trois électrodes thermostatée et à double paroi avec une électrode auxiliaire de platine (CE) et une électrode au calomel Saturée (ECS) comme électrode de référence et l'acier comme électrode de travail) (ET) à l'aide d'un potentiostat/ galvanostat/ ZRA « **GAMRY- Reference 3000** » piloté par un logiciel d'analyse « **ZRA** ».

II.4.4. Suivi de potentiel de corrosion

Le potentiel de corrosion (E_{corr}) a été suivi pour chacune des conditions évaluées. Toutes les valeurs de E_{corr} sont référencées par rapport à l'électrode au calomel saturé (ECS).

II.4.5 Impédance électrochimique

Les diagrammes d'impédance électrochimique ont été relevés au potentiel de corrosion, après 30 min d'immersion. Les mesures ont été effectuées dans la gamme de fréquence 100 kHz - 10 mHz avec 10 points par décade et une amplitude de 10 mV. Le paramètre d'amplitude de perturbation a été préalablement optimisé.

$$E(\%) = \frac{R_{ct(inh)} - R_{ct(0)}}{R_{ct(inh)}} \times 100$$

$R_{ct(0)}$ et $R_{ct(inh)}$ représentent respectivement les valeurs de la résistance de transfère de charge de la corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur.

II.4.6. Courbes courant-tension

Les courbes de polarisation ont également été obtenues pour 30 min d'immersion. Les branches cathodique et anodique ont été obtenues consécutivement de -800 mV/ECS à -200 mV/ECS à la vitesse de balayage de 1 mV/sec.

$$E(\%) = \frac{I_{corr(0)} - I_{corr(inh)}}{I_{corr(0)}} \times 100$$

$I_{corr(0)}$ et $I_{corr(inh)}$ représentent respectivement les valeurs du courant de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur.

Références

- [1] P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*; Wiley-VCH: Weinheim, (2003).
- [2] W. A. Herrmann, C. Koecher, L. J. Goossen, G. R. Artus. *J. Chem. Eur. J.*, 2 (1996) 1627.
- [3] L. C. Branco, J. N. Rosa, J. J. M. Ramos, C. A. M Afonso. *Chem. Eur. J.*, 8 (2002) 3671.
- [4] A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, R. Rasheed. *Inorg. Chem.*, 43 (2004) 3447.
- [5] Z. Fei, W. H. Ang, T. J. Geldbach, R. Scopelliti, P. Dyson. *J. Chem. Eur. J.*, 12 (2006) 4014.
- [6] H. Itoh, K. Naka, Y. Chujo. *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) 3026.
- [7] Z. Fei, D. Kuang, D. Zhao, C. Klein, W. H. Ang, S. M. Zakeeruddin, M. Graetzel, P. Dyson. *J. Inorg. Chem.* 45 (2006) 10407.
- [8] W. Chen, F. Liu. *J. Organomet. Chem.* 673 (2003) 5.
- [9] D. Zhao, Z. Fei, T. J. Geldbach, R. Scopelliti, G. Laurenczy, P. Dyson, *J. Helv. Chim. Acta*, 88 (2005) 665.
- [10] F. Mazille, Z. Fei, D. Kuang, D. Zhao, S. M. Zakeeruddin, M. Graetzel, P. Dyson. *J. Inorg. Chem.*, 45 (2006) 1585.
- [11] H. Schottenberger, K. Wurst, U. E. I. Horvath, S. Cronje, J. Lukasser, J. Polin, J. M. McKenzie, H. G. Raubenheimer. *Dalton Trans.* (2003) 4275.
- [12] Z. Fei, D. Zhao, R. Scopelliti, P. Dyson. *J. Organometallics*, 23 (2004) 1622.
- [13] D. Zhao, Z. Fei, R. Scopelliti, P. Dyson, *J. Inorg. Chem.*, 43 (2004) 2197.
- [14] D. Zhao, Z. Fei, T. J. Geldbach, R. Scopelliti, P. Dyson, *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) 15876.
- [15] K. Fukumoto, H. Ohno. *Chem. Comm.*, (2006) 3081.
- [16] K. Fukumoto, M. Yoshizawa, H. Ohno. *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005) 2398.
- [17] Y. Yoshida, O. Baba, G. Saito. *J. Phys. Chem. B*, 111 (2007) 4742.
- [18] C. Bibal, C. C. Santini, Y. Chauvin, H. Olivier-Bourbigou, C. Vallée. In *PCT Int. Appl.; IFP: France*, 04. 935 (2007) 20.
- [19] D. R. MacFarlane, J. M. Pringle, K. M. Johansson, S. A. Forsyth, M. Forsyth. *Chem. Comm.*, (2006) 1905.
- [20] T. Welton. *Coord. Chem. Rev.*, 248 (2004) 2459.
- [21] H.; Olivier-Bourbigou, L. Magna. *J. Mol. Catal. A*, 182 (2002) 419.
- [22] H.; Olivier-Bourbigou, C. Vallee. In *Multiphase Homogeneous Catalysis*; WileyVCH: Weinheim, 2 (2005) 413.
- [23] V. Lecocq, A. Graille, C. C. Santini, A. Baudouin, Y. J.-M. Chauvin Basset, D. Bouchu, B. Fenet. *New J. Chem.*, 29 (2005) 700.

- [24] F. Favre, A. Forestiere, F. Hugues, H. Olivier-Bourbigou, J. A. Chodorge, *Petrol. Tech*, 441 (2002) 104.
- [25] S. N. Falling, S. A. Godleski, L. W. McGarry. In U.S. Pat (Eastman Kodak Co., USA) US, (1993) 8.
- [26] D. J. Cole-Hamilton, R. P. Tooze. *Catalyst separation, recovery and recycling: Chemistry and Process Design*; Springer: Dordrecht, (2006).
- [27] M. Maase, K. Massonne, K. Halbritter, R. Noe, M. Bartsch, W. Siegel, V. Stegmann, M. Flores, O. Huttenloch, M. Becker. In *PCT Int. Appl.*; Basf: Germany, 2003062171 (2003) 60.
- [28] B. Cornils, W. A. Herrmann, I. T. Horvath, W. Leitner, S. Mecking, H. OlivierBourbigou, D. Vogt. *Multiphase Homogeneous Catalysis*, Wiley-VCH: Weinheim, 2 (2005).
- [29] T. Welton. *Chem. Rev*, 99 (1999) 2071.
- [30] M. Deetlefs, K. R. Seddon. *Green Chem*, 5 (2003) 181.
- [31] V. V. Namboodiri, R. S. Varma. *Tetrahedron Lett*, 43 (2002) 5381.
- [32] J.-M. Leveque, J.-L. Luche, C. Petrier, R. Roux, W. Bonrath, *Green Chem*, 4 (2002) 357.
- [33] U. Asseline, M. Chassignol, Y. Aubert, V. Roig. *Org. Biomol. Chem*, 4 (2006) 1949.
- [34] I.Yu. Chernyshov, V.V. Levin, A.D. Dilman, P.A. Belyakov, M.I. Strucchkova, V.A. Tartakovshy. *Russ.chem.bull., int.ed*, 59. 11 (2010) 2102.

CHAPITRE III

Résultats et discussion

Partie I : Etude de l'inhibition de l'acier doux par les sels imidazolium

I.1- L'effet de la concentration

I.1.1- Etude gravimétrique

I.1.2- Evolution du potentiel libre

I.1.3 - Courbes de polarisation

I.1.4- Spectroscopie d'impédance électrochimique

I.2. Effet de la température

I.3 Isothermes d'adsorption

I.4 Corrélation entre structure moléculaire et activité anti-corrosion.

I.5 Mécanisme d'inhibition

I.1- L'effet de la concentration

I.1.1- Etude gravimétrique

Les mesures de perte en masse sont une première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un métal dans une solution corrosive.

Cette méthode présente l'avantage d'être simple et de ne pas nécessiter un appareillage important. Les résultats obtenus sont regroupés dans le **tableau I.1**.

Tableau I.1 la perte de poids de l'acier doux et l'efficacité inhibitrice correspondante, en présence de différentes concentrations de [dimOHmIm]⁺, I⁻ (I) et [dimOHmBim]⁺, I⁻ (II) à température de 298 K.

Inhibiteurs	C _{inh} (mM)	W (mg. cm ⁻² . h ⁻¹)	IE%
Blanc	0	1.15	-
Inhibiteur I	0.1	0.87	24.34
	0.2	0.81	29.54
	0.5	0.67	41.73
	1	0.50	56.52
	2	0.45	60.86
	5	0.29	74.78
Inhibiteur II	0.1	0.87	24.34
	0.2	0.85	26.08
	0.5	0.58	49.56
	1	0.52	54.78
	2	0.25	78.26
	5	0.18	84.34

selon le **tableau I.1**, en absence des inhibiteurs, la valeur de vitesse de corrosion est de 1,15 mg.cm⁻².h⁻¹. Après addition des inhibiteurs I et II, le taux de corrosion diminue en fonction de la concentration. Par conséquent, l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration. Ce comportement est dû au fait que la quantité d'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier, augmente avec la concentration en inhibiteur [1]. Pour [dimOHmBim]⁺, I⁻ (II), la valeur maximale *IE*% est d'environ 84.34 % à 5 mM, cependant, le composé [dimOHmIm]⁺, I⁻ (I) donne une efficacité inhibitrice de 74.78 % à 5 mM. En conséquence, les deux composés inhibent la corrosion de l'acier en milieu H₂SO₄ (0.5 M), l'inhibiteur [dimOHmBim]⁺, I⁻ (II) se révèle être plus efficace en raison

probablement de la présence d'un cycle benzène qui favorise l'interaction métal-inhibiteur pour donner une meilleure adsorption.

I.1.2- Evolution du potentiel libre:

La **figure I.1** montre l'évolution du potentiel de corrosion (E_{corr}) en fonction du temps d'immersion dans une solution acide contenant l'inhibiteur I et l'inhibiteur II en concentration de 5mM et à 5mM .

L'état d'équilibre pour les deux inhibiteurs est atteint environ 10 minutes, contrairement au blanc qui nécessite 30 minutes pour atteindre cet équilibre.

Le potentiel de corrosion (E_{corr}) tend à se stabiliser à une valeur de - 0,482 V/ECS après 30 min d'immersion. les essais en présence d'inhibiteur conduisent à un léger déplacement de E_{corr} vers des valeurs négatives (-488 mv/ ECS).

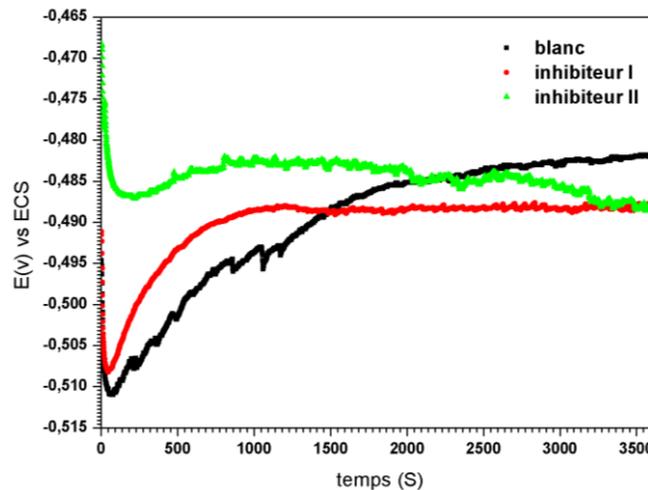


Figure I.1. L'évolution du potentiel libre pour l'acier immergé en solution de H_2SO_4 0.5 M sans et avec les inhibiteurs I et II.

I.1.3 - Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation cathodique et anodique de l'acier en milieu H_2SO_4 0.5 M, en absence et en présence de différentes concentrations des inhibiteurs sont présentées dans la **figure I.2 et I.3**. Ces courbes ont été obtenues après 30 minutes d'immersion en milieu acide à température de 25°C.

Le **tableau 2** regroupe les valeurs des paramètres électrochimiques déterminées à partir des courbes de polarisation précédemment obtenues comme la densité du courant de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), la pente de Tafel cathodique (bc), la pente de tafel anodique (ba) et l'efficacité inhibitrice de corrosion IE (%) qui est définie par :

$$IE(\%) = \frac{I_{corr(0)} - I_{corr(inh)}}{I_{corr(0)}} \times 100 \quad \text{Eq.I.1}$$

où $I_{\text{corr}(0)}$ et $I_{\text{corr}(\text{inh})}$ correspondent respectivement aux densités de courant de corrosion enregistrées en absence et en présence de l'inhibiteur à différentes concentrations.

Ces densités ont été déterminées par l'extrapolation des droites cathodiques et anodiques de Tafel.

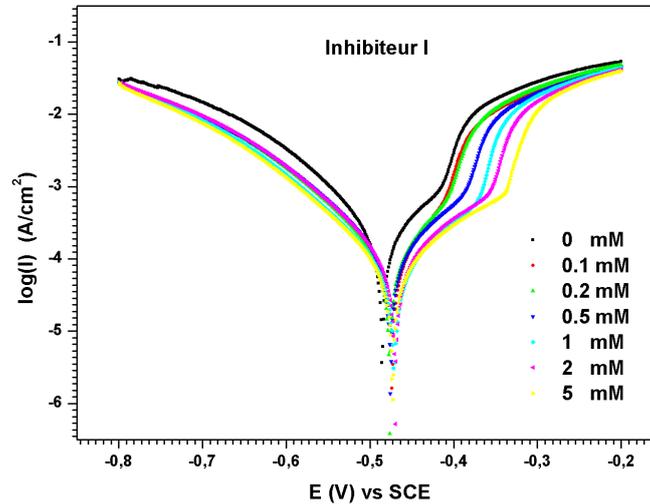


Figure I.2. Courbes de polarisation de l'acier dans H_2SO_4 0.5 M à différentes concentrations de $[\text{dimOHmIm}]^+$, I (I) à 25°C.

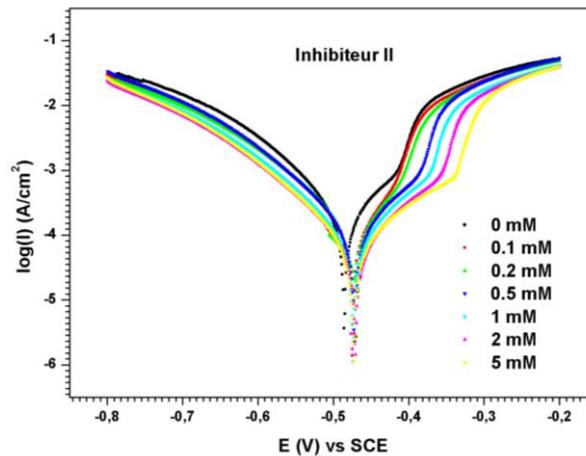


Figure I.3. Courbes de polarisation de l'acier dans H_2SO_4 0.5 M à différentes concentrations de $[\text{dimOHmBim}]^+$, I (II) à 25°C.

Une première analyse de ces courbes montre, que les réactions anodiques et cathodiques sont affectées par l'ajout de l'inhibiteur. En effet, l'ajout de l'inhibiteur en solution H_2SO_4 0.5M induit la diminution du courant anodique correspondant à la dissolution du métal selon la réaction : $\text{Fe} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ et également la diminution du courant cathodique correspondant à la réduction du proton : $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2$.

On admet généralement que cette réaction nécessite deux étapes successives [2].

La première est la réaction dite de décharge (ou réaction de Volmer) :



La seconde étape qui pourrait être soit purement chimique :



-Soit électrochimique :



il semble à l'examen des courbes de polarisation cathodiques qu'il n'y a pas de différence notable entre les courbes obtenues sans et avec inhibiteur, Ce résultat montre que la réaction de réduction des protons à la surface de l'acier n'est pas modifiée par l'addition de l'inhibiteur et qu'elle se fait selon un mécanisme d'activation pure. L'inhibiteur semble s'adsorber d'abord sur la surface de l'acier avant d'agir par simple blocage de ses sites actifs. Un comportement de ce type a également été observé dans plusieurs travaux concernant l'acier en milieu acide et en présence de blue tetrazolium [3], et de 2-pyridinecarbonitrile [4] ou de 1-dodecyl 5-méthyl-1H benzo[1,2,3]triazolium bromide [5], du Nitrotetrazolium blue chloride [6], et des N-[4-(diéthylamino)benzylidène]-3-[[8-(trifluorométhyl)quinolin-4-yl]thio]propano hydrazide) [7].

De la même manière, dans le domaine anodique, on remarque que la présence des inhibiteurs se traduit par une diminution des densités du courant anodique. De plus, pour toutes les concentrations étudiées, la présence des deux portions linéaires peut être observées dans la surtension anodique. Après le potentiel de désorption E_d , [7], appelé aussi potentiel de non polarisabilité (potentiel of unpolarizability) par Heusler et Cartledge [8] ou par Bartos et Hackerman [9], les inhibiteurs n'ont pratiquement plus d'effet sur les courbes anodiques et la densité de courant anodique augmente rapidement dans la région des surtensions élevées. Ce comportement a été signalé dans le cas de l'acier dans des solutions d'acide chlorhydrique [10-12]. La croissance rapide du courant anodique, après le potentiel E_d , peut être expliqué par la désorption des molécules de l'inhibiteur adsorbées à la surface du métal.

Toutefois, même si l'inhibiteur se désorbe de la surface métallique, il inhibe partiellement la corrosion, puisque les densités de courant anodiques restent légèrement inférieures à celles du blanc, Ce qui indique clairement que l'adsorption et la désorption des inhibiteurs dépendent du potentiel d'électrode.

Le phénomène d'inhibition observé est généralement décrit comme étant dû à la formation d'une couche d'inhibiteur adsorbée à la surface de l'électrode [13]. Notons également que les valeurs de E_d sont pratiquement constantes (autour de -330 mV/ECS) pour

les différentes concentrations étudiées en inhibiteur. Cela permet de suggérer que les valeurs du potentiel de désorption de l'inhibiteur sont légèrement affectées par le recouvrement des molécules de l'inhibiteur. Ce résultat est en bon accord avec la littérature [12].

Tableau I.2: les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier doux dans H₂SO₄ 0.5 M à 298 K avant et après addition de différentes concentrations des inhibiteurs I et II.

	C_{inh} (mM)	E_{corr} (mV)	I_{corr} ($\mu A \cdot cm^{-2}$)	ba (mV. dec ⁻¹)	bc (mV. dec ⁻¹)	$EI\%$
Blanc	0	-485	362	119.2	144.2	-
Inhibiteur I	0.1	-474	185	104.3	140.8	49.17
	0.2	-477	177	104	138.7	51.10
	0.5	-475	161	104.6	135.6	55.52
	1	-471	84.3	93.9	122.4	76.71
	2	-472	81.3	99.9	122	77.54
	5	-473	78.7	108	121.1	78.25
Inhibiteur II	0.1	-475	240	107.6	145.8	33.70
	0.2	-474	229	107.5	147	36.74
	0.5	-472	170	101.1	133.2	53.03
	1	-474	117	99.8	130.4	67.68
	2	-472	104	100.5	125.8	71.27
	5	-472	76.7	108	121.1	78.81

L'addition des inhibiteurs déplace légèrement les valeurs de E_{corr} vers des valeurs plus positives, les densités de courant de corrosion (I_{corr}) diminuent. De plus les deux courants partiels anodique et cathodique sont diminués avec une préférence pour le courant anodique. Ces observations confirment le caractère mixte avec une tendance anodique, et montrent clairement que l'inhibiteur réduit la vitesse de dissolution anodique de l'acier et celle de la réduction des protons H⁺.

I.1.4- Spectroscopie d'impédance électrochimique

L'acquisition des diagrammes d'impédance électrochimique au potentiel de corrosion et pour différentes concentrations a pour but de compléter la compréhension des mécanismes de corrosion et d'inhibition de l'acier en milieu H₂SO₄ 0.5M.

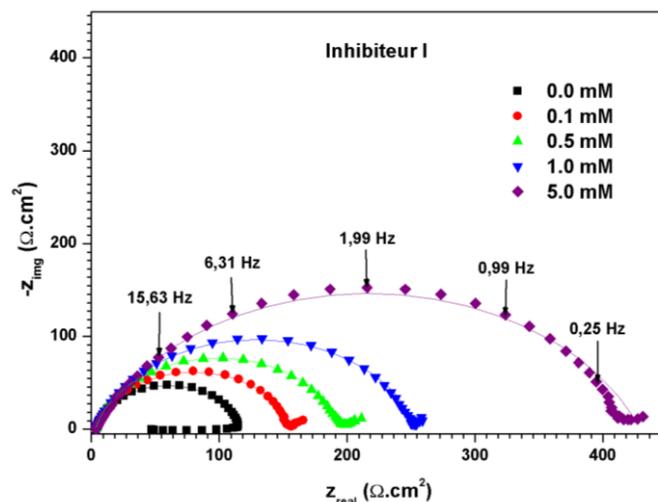


Figure I.4. Diagrammes de Nyquist de l'acier doux dans H_2SO_4 0.5 M à différentes concentrations de l'inhibiteur I à 25°C (les traits pleins montrent le fit)

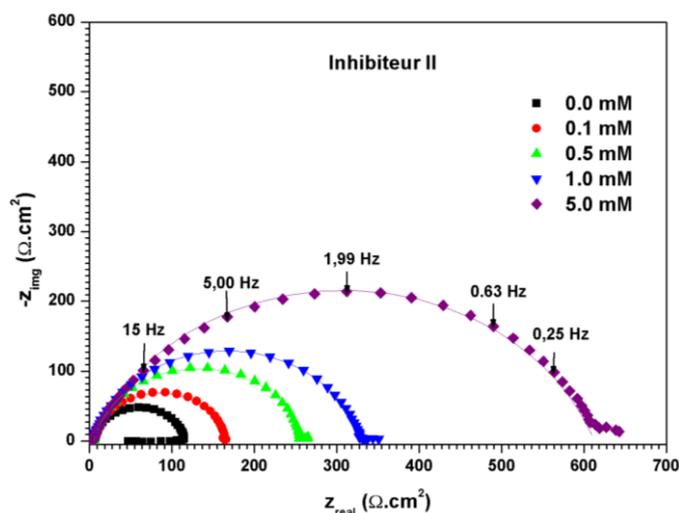


Figure I.5. Diagrammes de Nyquist de l'acier doux dans H_2SO_4 0.5 M à différentes concentrations de l'inhibiteur II à 25°C (les traits pleins montrent le fit)

Les diagrammes de Nyquist de l'acier immergé dans les solutions acides sans et avec addition de différentes concentrations en inhibiteur sont représentés sur les **figures I.4 et I.5**.

Les **figures I.6 et I.7** donnent les représentations de Bode. Ces diagrammes sont obtenus après 30 minutes d'immersion en circuit ouvert.

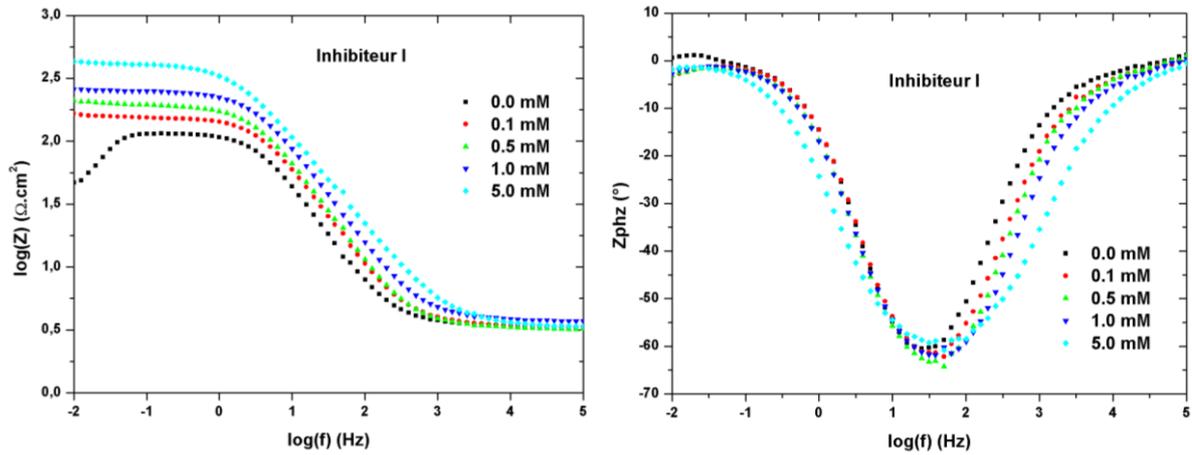


Figure I.6. Diagrammes de Bode de l'acier doux dans H_2SO_4 0.5 M à différentes concentrations de l'inhibiteur I à 25°C.

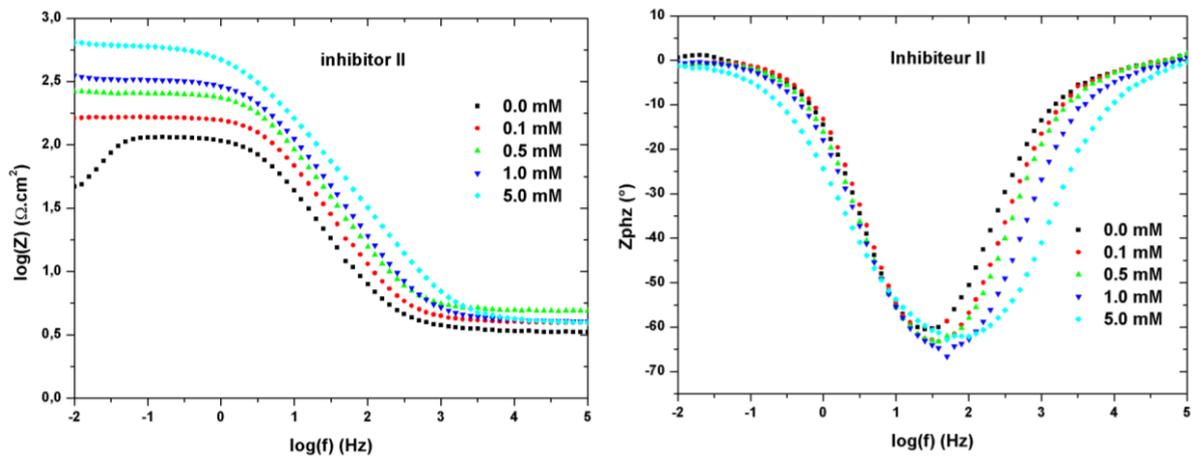


Figure I.7. Diagrammes de Bode de l'acier doux dans H_2SO_4 0.5 M à différentes concentrations de l'inhibiteur II à 25°C.

Les diamètres des demi-boucles capacitatives augmentent avec la concentration croissante en inhibiteur, indiquant que l'efficacité d'inhibition est fonction de la concentration en inhibiteur. Ces graphes sont constitués d'une seule boucle capacitive. Ce type de diagramme indique généralement que la réaction de corrosion est contrôlée par un processus de transfert de charges sur une électrode solide de surface hétérogène et irrégulière. En effet, une seule constante de temps est détectée sur le diagramme de Bode (**Figure I.6 et I.7**) (ce même comportement est observé pour toutes les concentrations).

Le circuit électrique équivalent utilisé pour traduire l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier est représenté sur la **figure I.8**. Un excellent ajustement paramétrique des spectres d'impédance expérimentaux pour toutes les concentrations a été obtenu en utilisant ce modèle. Les valeurs des paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice ($ET\%$) pour

différentes concentrations en inhibiteur, obtenues par la spectroscopie d'impédance électrochimique et en utilisant le circuit équivalent sont données dans le **tableau I.3**.

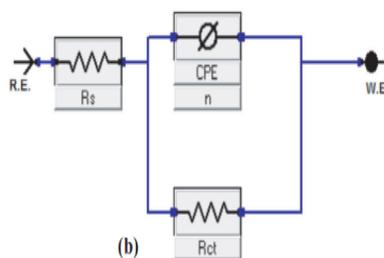


Figure I.8. Modèle du circuit équivalent utilisé pour l'interface acier/ H₂SO₄ 0.5M et l'interface acier/ H₂SO₄ 0.5M + inhibiteur

Tableau I.3. Paramètres électrochimiques obtenus par S.I.E et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier doux dans H₂SO₄ 0.5 M à différentes concentrations de l'inhibiteur I et II et à 25°C.

	C_{inh} (mM)	R_s ($\Omega.cm^2$)	R_{ct} ($\Omega.cm^2$)	n	Y_0 ($S^n.cm^{-2}.\Omega$)	C_{dc} ($\mu F.cm^{-2}$)	EI %
Blanc	0	3.481	113.8	0.8779	546	371	-
Inhibiteur I	0.1	3.388	154.3	0.8581	422	268	26.2
	0.5	3.272	194.9	0.8595	381	248	41.6
	1	3.76	251.1	0.836	316	192	54.6
	5	3.357	424.8	0.7669	341	189	73.2
Inhibiteur II	0.1	3.988	162.1	0.8955	316	223	29.7
	0.5	4.893	254.6	0.8719	260	174	55.3
	1	4.050	327.7	0.8543	230	147	65.2
	5	3.868	614.0	0.7842	213	121	81.4

D'après les paramètres obtenus, nous constatons que l'addition de l'inhibiteur diminue la valeur de la capacité de double couche C_{dc} (calculée à partir de l'équation I.2) et augmente celle de la résistance de transfert de charge. La diminution de la valeur de C_{dc} peut être attribuée à l'adsorption des molécules de l'inhibiteur à la surface de l'acier formant une couche protectrice.

$$C_{dc} = (Y_0 \cdot R^{1-n})^{1/n} \quad \text{Eq. I.2}$$

La double couche formée à l'interface électrode-solution est considérée comme un condensateur électrique, dont la capacité diminue en raison du déplacement des molécules d'eau présentes dans l'électrolyte en faveur des molécules imidazolium adsorbées à la surface

de l'acier, formant une couche protectrice qui diminue le nombre de sites actifs de corrosion [15].

On observe que les valeurs de Y_0 diminuent quand la concentration des inhibiteurs augmentent et nous constatons que les valeurs de Y_0 sont plus faibles que celles mesurées en l'absence des inhibiteurs. Ce résultat suggère que les valeurs de Y_0 sont essentiellement influencées par la concentration en inhibiteur. La valeur de R_{ct} qui augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur traduit l'augmentation de l'efficacité inhibitrice.

Les valeurs de EI (%) calculées sont en accord avec celles obtenues à partir des mesures de polarisation. Pour toutes les concentrations étudiées, l'inhibiteur II est légèrement plus efficace que l'inhibiteur I.

I.2. Effet de la température

La stabilité d'un inhibiteur de corrosion dans un milieu agressif à des températures d'utilisation données, est très importante pour son application. Lors de décapage acide, les inhibiteurs ont pour rôle de protéger les installations métalliques face aux attaques acides. Or, ces décapages sont habituellement effectués à des températures élevées, qui sont supérieures à 60°C dans le cas de l'acier en milieu acide chlorhydrique et à 90°C en milieu acide sulfurique [16]. Lors de l'usinage mécanique (découpages, forages, perçages,...), des échauffements locaux, dus en grande partie aux frottements des surfaces au niveau des pièces usinées ou des outils de coupe, sont également constatés. Ces élévations de température peuvent avoir une incidence importante sur la formation de la couche inhibitrice et sa stabilité. La température constitue, en effet, l'un des facteurs qui peut modifier simultanément le comportement des inhibiteurs dans un milieu agressif donné.

L'influence de la température sur l'efficacité des inhibiteurs en milieu acide, a fait l'objet de nombreuses publications.

S. Kshama Shetty et A. Nityananda Shetty [17] ont abouti aux mêmes constatations lors d'essais sur l'action inhibitrice de 1,3- bis (2-oxo-2-phenylethyl) -1H-imidazol-3-ium) bromidesur la corrosion d'aluminium en milieu acide H_2SO_4 0.1 M dans l'intervalle de température 30-50°C.

A. Popova et al. [18] ont ainsi montré une augmentation, avec la température, de l'efficacité inhibitrice des 1-(Carbamoylethyl) -4-methylpyridinium bromide, 1-(Carbamoylethyl) -4-methylquinolinium bromide, 3-(Carbamoylethyl) -2-

methylbenzothiazolium bromide, 3-(3-Propylpyridinio) -2- methylbenzothiazolium bromide vis-à-vis de la corrosion de l'acier dans HCl 1 M et H₂SO₄ 1M dans l'intervalle 20-60 °C.

Toutefois, et malgré le nombre important de travaux qui ont permis d'observer une augmentation de l'efficacité inhibitrice avec la température, d'autres études ont mis en évidence la tendance inverse. Q.B. Zhang, Y.X. Hua [19] ont montré une diminution avec la température de l'efficacité inhibitrice des 1-Butyl-3-methylimidazolium chlorides, 1-Butyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfate vis-à-vis de la corrosion de l'acier dans HCl 1 M dans l'intervalle 30-60 °C.

P. Mourya et al. ont étudié l'effet de la température sur l'efficacité des 1-methylquinolinium iodide, 1-propylquinolinium iodide, 1-(2-(1,3-dioxisoindolin-2-yl) ethyl) quinolinium bromide, 1-(3-(1,3-dioxisoindolin-2-yl) propyl)quinolinium bromide vis-à-vis de la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M et H₂SO₄ dans l'intervalle 25-65°C [20].

Cette étude a révélé une diminution du pouvoir protecteur de l'inhibiteur avec l'augmentation de la température.

Afin d'évaluer l'influence de ce facteur sur le pouvoir inhibiteur des composés imidazolium, nous avons tracé les courbes de polarisation de l'acier avant et après addition d'inhibiteur I et II à une concentration de 1 mM, en milieu H₂SO₄ 0.5 M et à différentes températures (25°C, 35°C, 45°C et 55°C).

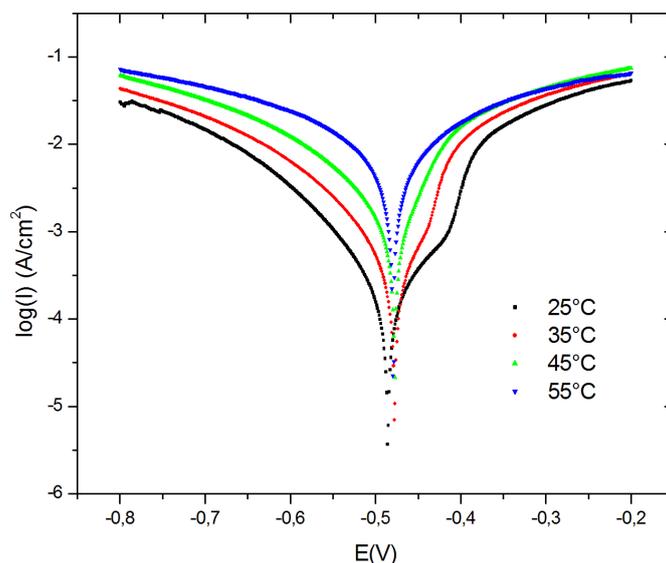


Figure I.9: courbes de polarisation obtenues pour l'acier doux dans une solution de H₂SO₄ 0.5 M à différentes températures.

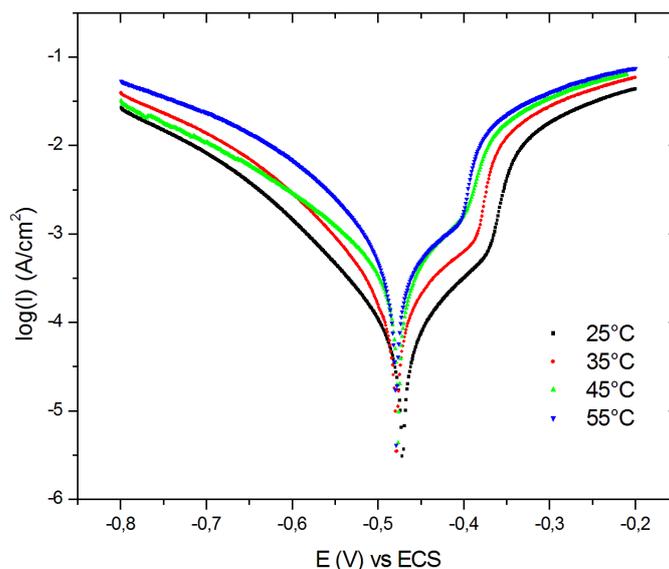


Figure I.10 : courbes de polarisation obtenues pour l'acier doux dans une solution H_2SO_4 0.5 M en présence de l'inhibiteur I à une concentration 1 mM et à différentes températures.

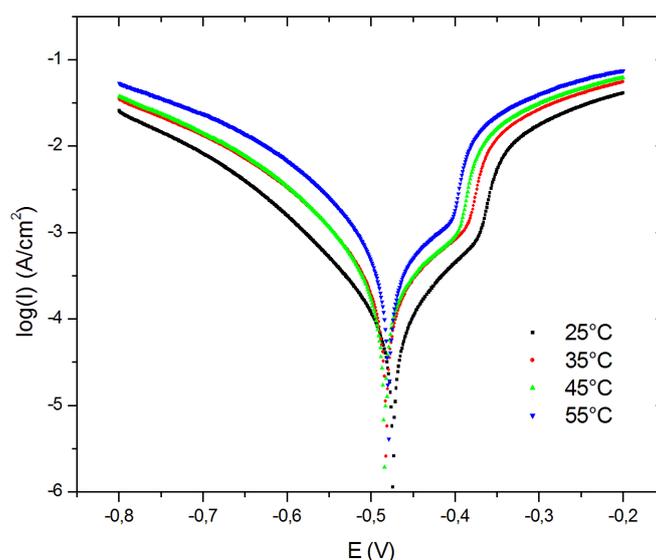


Figure I.11 : courbes de polarisation obtenues pour l'acier doux dans la solution H_2SO_4 0.5 M en présence de l'inhibiteur II à une concentration 1 mM et à différentes températures.

Les **Figures I.9, I.10 et I.11** présentent, les courbes de polarisation obtenues pour une concentration de 1 mM à différentes températures dans une solution H_2SO_4 0.5M avec et sans les deux inhibiteurs.

Les valeurs des densités du courant de corrosion (I_{corr}), des potentiels de corrosion de l'acier (E_{corr}) et des efficacités inhibitrices en fonction de la température sont données dans le tableau 4.

Tableau I.4. Paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de polarisation de l'acier doux dans H₂SO₄ 0.5 M avant et après l'addition des inhibiteurs I et II à une concentration égale à 1 mM et à différentes températures.

	T (°K)	E_{corr} (mV)	I_{corr} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	$EI\%$	E_a (kJ/mol)	ΔH_a^0 (kJ/mol)	ΔS_a^0 (J/mol)
Blanc	298	-485	362	-	108	106	43
	308	-478	1072	-			
	318	-478	4300	-			
	328	-481	19900	-			
Inhibiteur I	298	-471	84.3	76.79	60	57	-128
	308	-478	190	82.27			
	318	-477	502	88.32			
	328	-477	724	96.36			
Inhibiteur II	298	-474	117	67.67	41	38	-190
	308	-479	268	75.00			
	318	-484	271	93.69			
	328	-479	625	96.85			

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

Le potentiel de corrosion de l'acier (E_{corr}) est peu modifié par l'accroissement de la température de 25 à 55°C en milieu H₂SO₄ 0.5M sans et avec inhibiteurs.

L'augmentation de la température provoque un accroissement des valeurs de I_{corr} dans tout le domaine de température étudié. L'évolution des courants de corrosion dans la solution corrosive seule (H₂SO₄ 0.5 M) présente une croissance régulière et rapide, confirmant une dissolution métallique croissante avec l'augmentation de la température. L'augmentation du courant de corrosion avec la température en présence de l'inhibiteur est largement plus faible que dans le témoin.

Les courbes dans la partie cathodique et anodique sont parallèles en absence et en présence de l'inhibiteur, contrairement aux deux températures 45 et 55 °C en milieu acide sulfurique seule.

Ces résultats confirment que les composés imidazolium inhibent la corrosion dans l'intervalle de température étudiée. L'efficacité inhibitrice EI (%) des composés étudiés augmente avec l'augmentation de la température. Ce résultat a été expliqué par des interactions chimiques entre la surface métallique et l'inhibiteur.

Détermination d'énergies d'activation

La dépendance de type Arrhenius observée entre le courant de corrosion et la température, a permis de calculer la valeur de l'énergie d'activation du processus de corrosion, à différentes températures, en absence et en présence de l'inhibiteur, selon la relation [21].

$$I_{corr} = k \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{Eq.I.3}$$

Où I_{corr} est la densité du courant de corrosion ($A.cm^{-2}$) ; k une constante (facteur préexponentiel), E_a l'énergie d'activation ($kJ.mol^{-1}$), R la constante des gaz parfaits ($J.mol^{-1}.oK^{-1}$) et T la température (oK).

La **Figure I.12** illustre la variation du logarithme de la densité de courant de corrosion en fonction de l'inverse de la température absolue. Cette variation du $\ln I_{corr} = f(1/T)$ est une droite. A partir de la relation d'Arrhenius, les énergies d'activation peuvent être calculées (**Tableau I.4**).

La comparaison des énergies d'activation obtenues en l'absence (E_a) et en présence de l'inhibiteur (E_{ai}) permet de prévoir la dépendance du pouvoir protecteur de l'inhibiteur vis-à-vis de la température. En 1965, Radovici [22] proposa un classement des inhibiteurs reposant sur cette comparaison, Il distingue :

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

Les inhibiteurs pour lesquels $E_{ai} < E_a$: ces inhibiteurs présentent, quant à eux, une augmentation du pouvoir protecteur avec la température. Les molécules organiques de l'inhibiteur s'adsorbent à la surface métallique par des liaisons fortes (chimisorption).

Les inhibiteurs pour lesquels $E_{ai} = E_a$: Cette catégorie ne présente pas d'évolution du pouvoir protecteur avec la température ; très peu de composés appartiennent à cette dernière catégorie.

En général, la température a un effet important sur les phénomènes de corrosion : la vitesse de corrosion augmente lorsque la température augmente, cette augmentation de température induit des changements sur l'action des inhibiteurs.

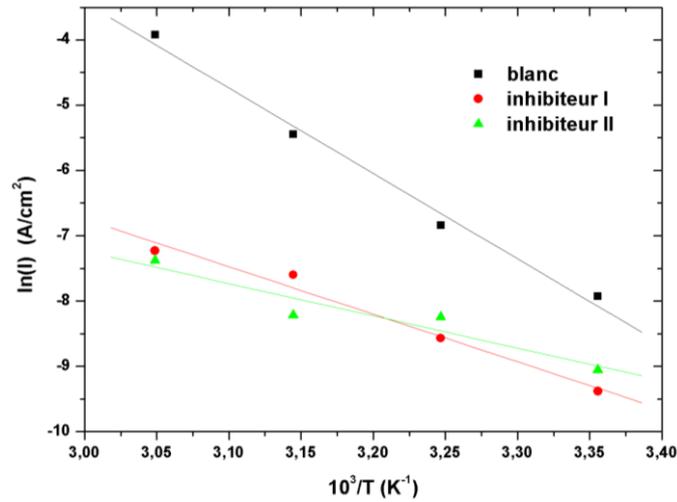


Figure I.12. la variation du $\ln(I_{\text{corr}})$ en fonction de l'inverse de la température pour l'acier doux en milieu H_2SO_4 0.5 M pour les inhibiteurs **I** et **II**, à une concentration de 1mM.

Les valeurs de E_a sans et avec addition des inhibiteurs sont données dans le **tableau I.4**. L'analyse des données montre que l'énergie d'activation est inférieure en présence des inhibiteurs qu'en leur absence.

La diminution des valeurs de E_a en présence des inhibiteurs I et II est typique à la chimisorption de ces inhibiteurs sur la surface de l'acier [23]. Riggs et Hurd ont attribué la diminution de E_a à un déplacement de la réaction de corrosion de la partie découverte à la partie couverte de la surface métallique [24]. Schmid et Huang ont constaté que l'adsorption des molécules organiques stoppent les réactions partielles anodiques et cathodiques sur la surface d'électrode, et une réaction parallèle a lieu sur la partie couverte, mais la vitesse de cette dernière est sensiblement moins rapide que sur la partie non couverte de la surface métallique [25]

Une formule alternative de l'équation d'Arrhenius permet la détermination de l'enthalpie et l'entropie, selon l'équation [23] :

$$I_{\text{corr}} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_a^0}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_a^0}{RT}\right) \quad \text{Eq.I.4}$$

Où h : Constante de Plank , N : Nombre d'Avogadro, ΔH_a^0 : Enthalpie d'activation et ΔS_a^0 : Entropie d'activation.

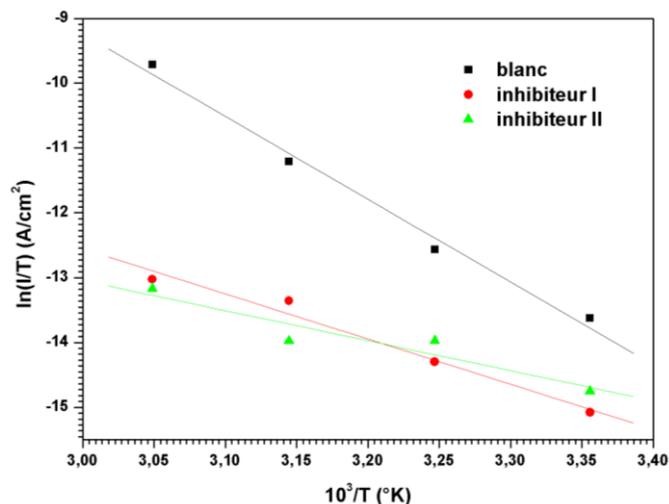


Figure I.13. La variation du $\ln(I_{corr}/T)$ en fonction de l'inverse de la température pour l'acier en milieu H_2SO_4 0.5 M pour les inhibiteurs I et II, à une concentration de 1mM.

La **Figure I.13** illustrent la variation du $\ln(I_{corr}/T)$ en fonction de l'inverse de la température pour l'acide seul et pour l'inhibiteur à une concentration de 5mM. Les droites obtenues ont une pente égale à $(-\Delta H_a^0/R)$ et une ordonnée à l'origine égale à $(\ln R/Nh + \Delta S_a^0/R)$. Grâce à ces droites, nous pouvons donc calculer les valeurs de ΔH_a^0 et ΔS_a^0 . Les valeurs des enthalpies et des entropies sont données dans le tableau 4

Les signes positifs des enthalpies ΔH_a^0 reflètent la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier. En effet, la diminution de l'enthalpie correspond à une diminution de la dissolution du métal.

Les valeurs élevées et négatives de l'entropies ΔS_a^0 signifient qu'il y a diminution du désordre lors de la transformation des réactifs en complexe fer-molécule activé dans la solution [26].

Les données thermodynamiques confirment la chimisorption des composés imidazoliums sur la surface de l'acier en milieu H_2SO_4 0.5M.

I.3. Isothermes d'adsorption

L'inhibition de la corrosion des métaux par les composés organiques est expliquée par leur adsorption sur la surface métallique. Les isothermes d'adsorption sont alors un complément important susceptible de déterminer le mécanisme électrochimique qui conduit à l'adsorption de ces composés organiques sur la surface de l'acier. Afin d'obtenir l'isotherme, le taux de recouvrement de la surface métallique en fonction de la concentration en inhibiteur doit être obtenu. Ce taux de recouvrement de la surface métallique pour chacun des inhibiteurs a été calculé par $EI\% / 100$.

Les valeurs de Θ obtenues à partir des courbes de polarisation à 25 °C

Au cours de cette étude, différentes isothermes comprenant Langmuir, Temkin et Frumkin ont été testés afin de trouver l'isotherme d'adsorption convenable **Figures I.14, I.15 et I.16**. Ces isothermes d'adsorption ont été utilisées pour d'autres inhibiteurs [27]. Selon ces isotherme, Θ est relié à la concentration en inhibiteurs C_{inh} par les équations suivantes :

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{k} = C_{inh} \quad (\text{Langmuir}) \quad (\text{Eq.I. 5})$$

$$\frac{\theta}{1-\theta} \exp(-2a\theta) = kC_{inh} \quad (\text{FrumKin}) \quad (\text{Eq.I. 6})$$

$$\exp(-2a\theta) = kC_{inh} \quad (\text{Temkin}) \quad (\text{Eq.I.7})$$

Où k désigne le coefficient d'adsorption (ou la constante d'équilibre du processus d'adsorption) et C_{inh} la concentration de l'inhibiteur dans la solution, (**a**) une constante d'interaction entre particules adsorbées.

L'analyse de ces figures montre que pour les 2 espèces, la variation du rapport C_{inh}/θ en fonction de la concentration en inhibiteur est linéaire, Ce qui indique que l'adsorption des inhibiteurs I et II sur la surface de l'acier en milieu H_2SO_4 0.5M obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Par conséquent, l'inhibition de la corrosion est due à la formation d'une mono couche à la surface métallique, limitant l'accès de l'électrolyte.

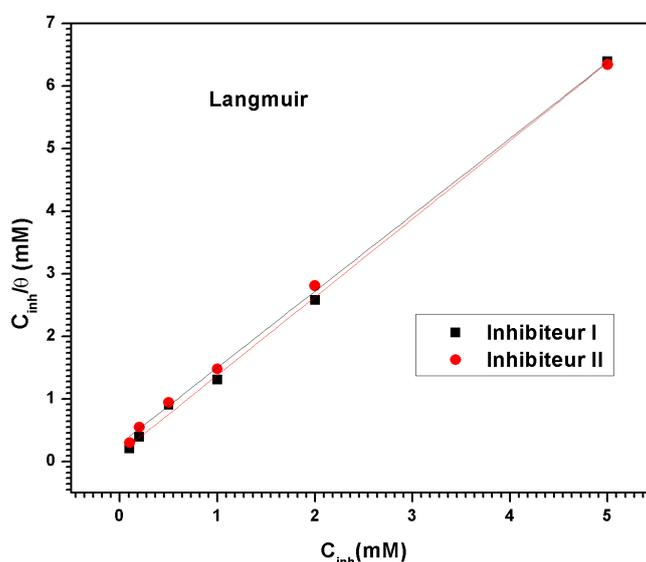


Figure I.14: Isothermes d'adsorption de Langmuir obtenues pour l'acier doux dans une solution de H_2SO_4 0.5M en présence des inhibiteurs I et II (obtenues à partir des courbes de polarisation) à 25 °C.

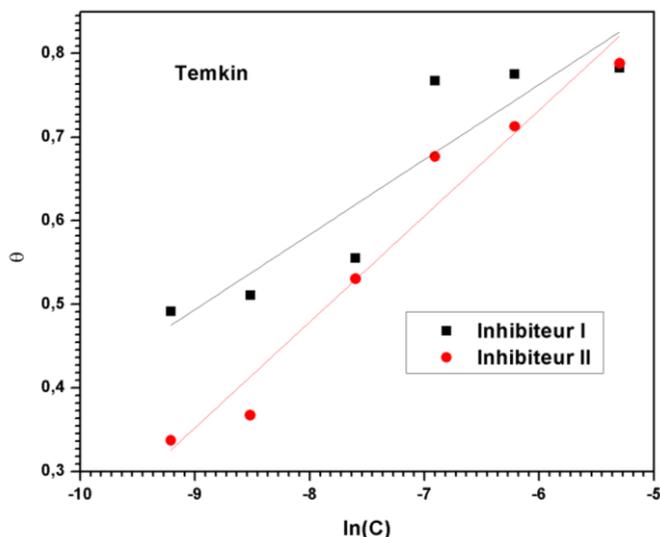


Figure I.15 : Isothermes d’adsorption de Tamkin obtenus pour l’acier doux dans une solution de H₂SO₄ 0.5M en présence des inhibiteurs I et II (obtenues à partir des courbes de polarisation) à 25 °C.

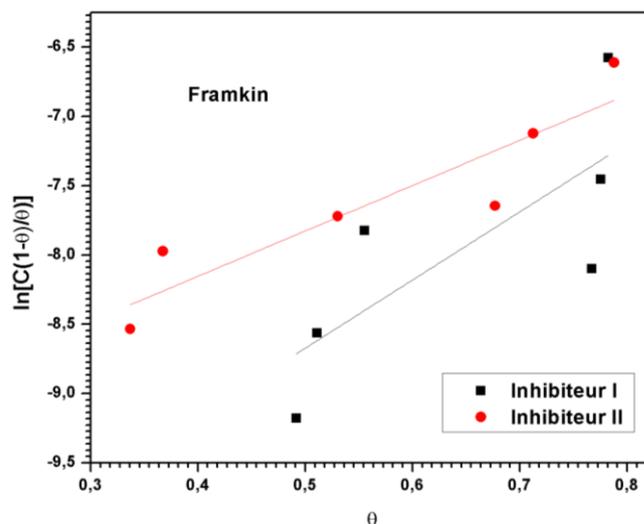


Figure I.16 : Isothermes d’adsorption de Frankin obtenus pour l’acier doux dans une solution de H₂SO₄ 0.5M en présence des inhibiteurs I et II (obtenues à partir des courbes de polarisation) à 25 °C.

Pour déterminer l’énergie libre standard d’adsorption (ΔG_{ads}^0) en utilisant l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

$$k = \frac{1}{55.5} \exp\left(\frac{\Delta G_{ads}^0}{RT}\right) \quad \text{Eq.I. 8}$$

k désigne le coefficient d’adsorption, R est la constante du gaz parfait et T est la température.

L'énergie libre standard d'adsorption (ΔG_{ads}^0) peut donc être calculée à partir de la relation (Eq. I8). Les données thermodynamiques obtenues pour les deux inhibiteurs étudiés sont : $\Delta G_{ads}^0 = -32,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ et $-29,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ pour l'inhibiteur I et l'inhibiteur II respectivement. Les valeurs négatives de ΔG_{ads}^0 indiquent la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique. Ceci laisse penser que l'action inhibitrice de ces inhibiteurs I et II est due à des interactions chimiques et / ou physiques entre leurs molécules chargées et le métal chargé (adsorption chimique et/ou physique).

I.4 corrélation entre structure moléculaire et activité anti-corrosion.

La chimie quantique et en particulier les calculs de chimie quantique, utilisées récemment dans le domaine de la corrosion, ont prouvé leur efficacité dans l'étude des mécanismes d'inhibition de la corrosion par les composés organiques [28-33]. le présent travail a pour objectif d'étudier les structures moléculaires et électroniques des composés imidazolium afin de trouver un lien entre l'efficacité inhibitrice et la structure moléculaire.

Les indices chimiques quantiques, E_{LUMO} (Lowest unoccupied Molecular Orbital) et E_{HOMO} (Highest Occupied Molecular Orbital), le gap ($\Delta E_{L-H} = E_{LUMO} - E_{HOMO}$), le Moment Dipolaire (μ) et les densités de charges de Mulliken de la molécule d'inhibiteur à l'atome du métal ont été calculés et corrélés avec l'efficacité inhibitrice. Tous les calculs ont été réalisés avec un logiciel GUSSIAN 03 [28], la géométrie des molécules étudiées a été entièrement optimisée en utilisant la méthode DFT (la théorie de fonctionnelle de la densité) [34] au niveau B3LYP avec la base 6-31 G(dp) [35].

Les énergies des orbitales moléculaires HOMO et LUMO et le moment dipolaire.

Le premier chimiste qui a mis en évidence le rôle des orbitales frontières HOMO et LUMO dans les mécanismes réactionnels en chimie c'est Kenichi Fukui [36]. Une bonne corrélation entre la vitesse de corrosion et l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée, E_{HOMO} , qui est souvent associée au pouvoir donneur d'électrons d'une molécule a été rapportée. La littérature montre que l'adsorption à la surface du métal est due à des interactions donneur-accepteur entre les électrons π de la molécule d'inhibiteur et les orbitales d vacantes des atomes superficiels du métal [37,38]. Une molécule qui a une grande E_{HOMO} jouera le rôle de donneur d'électrons à un accepteur approprié qui a une faible E_{LUMO} où les orbitales moléculaires sont vides. Des valeurs élevées de E_{HOMO} facilitent de l'adsorption de l'inhibiteur à la surface métallique et donc l'efficacité inhibitrice en influençant le processus de transfert électronique à travers la couche adsorbée. Des relations similaires ont été

retrouvées entre la vitesse de corrosion et l'énergie de bande (le gap) ΔE , ($\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$) [39-43]. l'énergie de l'orbitale la plus basse inoccupée (E_{LUMO}) d'une molécule est associée à son pouvoir accepteur d'électrons: plus cette énergie est faible plus la probabilité d'accepter des électrons par la molécule est grande. Par conséquent, plus la différence d'énergie, entre les orbitales frontières du donneur et de l'accepteur, est faible plus l'efficacité inhibitrice sera élevée (l'énergie nécessaire pour enlever un électron de la dernière couche occupée étant faible) [44-47]. Les paramètres quantiques tels que : E_{HOMO} , E_{LUMO} , ΔE , et μ ont été calculés pour les inhibiteurs I et II, et sont regroupés dans le **Tableau I.5**.

Tableau I.5: les paramètres quantiques pour les inhibiteurs I et II. Calculées par DFT level using the Hybride /B3LYP/TZP basis set.

Inhibiteur	Energie total (eV)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE (eV)	Moment Dipolaire (D)
I	-129.716	-7.528	-1.409	6.119	20.944
II	-178.125	-7.167	-1.988	5.179	20.702

Généralement, une grande valeur de l'énergie HOMO facilite la tendance de la molécule à céder des électrons à des espèces acceptant d'électrons et possédant des orbitales moléculaires inoccupées dont le niveau énergétique est bas, et par conséquent un pouvoir inhibiteur important [48,49]. Ces inhibiteurs ont donc des pouvoirs donneurs d'électrons similaires.

La différence, ($\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$) est l'énergie minimum nécessaire pour exciter un électron dans une molécule. Une faible valeur de ΔE se traduit par une efficacité inhibitrice importante. Lorsque ΔE diminue, la réactivité de l'inhibiteur vis-à-vis de la surface du fer augmente [50-51]. L'inhibiteur II a la valeur la plus faible ($\Delta E = 5.179$ eV), ce qui facilite son adsorption à la surface métallique en augmentant son efficacité inhibitrice. Le moment dipolaire est un indicateur de distribution électronique dans une molécule et constitue une des propriétés utilisées pour discuter et rationaliser une structure moléculaire [52]. Une valeur élevée du moment dipolaire se traduit par une efficacité inhibitrice importante [53-54].

Les charges Mulliken et les orbitales moléculaires HOMO et LUMO

Afin de déterminer les sites actifs de la molécule inhibitrice, la charge atomique et la distribution des orbitales moléculaires frontières ont été évaluées. Les structures moléculaires optimisées ainsi que la répartition de la densité HOMO et LUMO des inhibiteurs étudiés sont représentées dans la **Figure I.17** l'utilisation de l'analyse de Mulliken pour estimer les centres

d'adsorption d'inhibiteur a été largement rapportée et il est principalement utilisée pour le calcul de la répartition de charge sur l'ensemble du squelette de la molécule [55-56]. Il ya un accord général par plusieurs auteurs que l'hétéroatome chargée plus négativement est, le plus est sa capacité à s'adsorber sur la surface métallique par une réaction de type donneur-accepteur pour former une liaison de coordination [57-60].

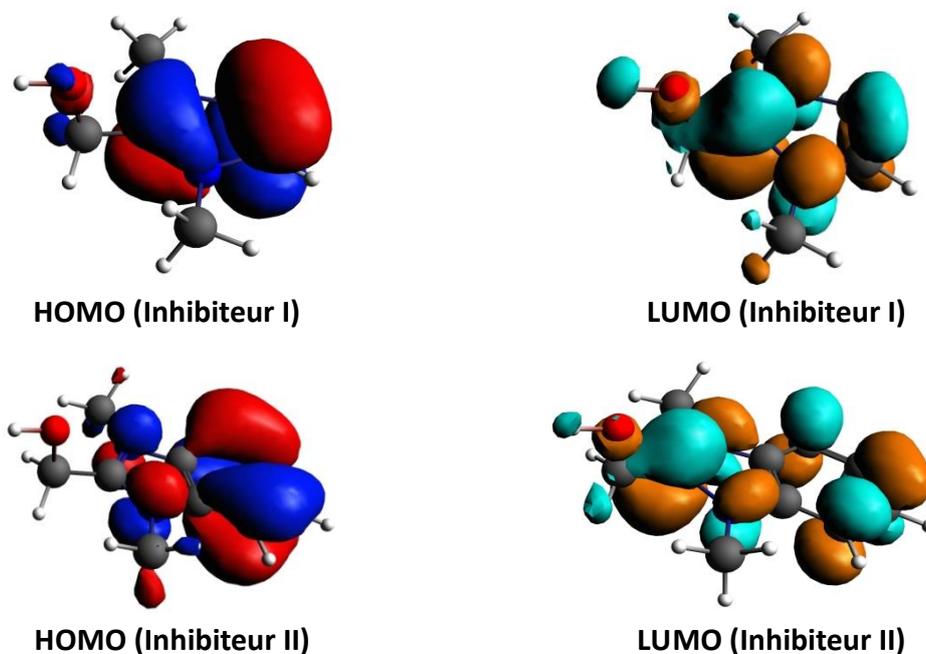


Figure I.17. HOMO et LUMO pour les inhibiteurs **I** et **II** par de Hybride /B3LYP/TZP.

Les charges de Mulliken des atomes ont été calculées et sont présentées sur la **Figure I.18**. L'examen de ces résultats montre que les deux inhibiteurs ont des charges négatives avec une densité électrique élevée. Ces atomes se comportent donc comme des centres nucléophiles lorsqu'ils interagissent avec la surface du fer [52]. À partir des valeurs du présente, il est possible d'observer que tous les atomes d'azote et d'oxygène présentent un excès considérable de charges négatives (-0.527225, -0.512124, ...) pour N31, O32,, respectivement, et des charge négatives autour de la plupart des atomes de carbone de cycles aromatiques (C25= ..., C22=) dans le cas d'inhibiteurs I et II, ceci montre que ces atomes sont actifs probablement pour l'adsorption de fer. En conséquence, l'inhibiteur II peut être adsorbée sur la surface d'acier par l'utilisation de ces centres actifs en diminuant la vitesse de corrosion.

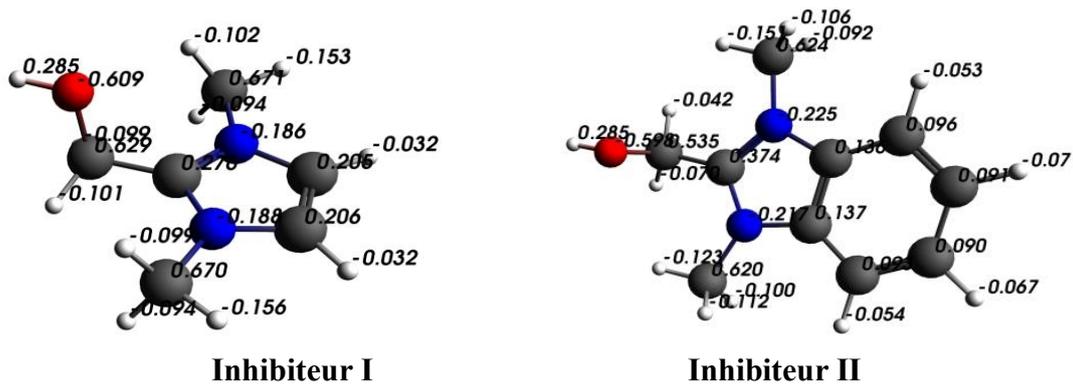
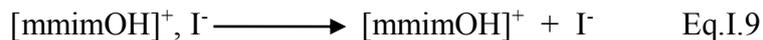


Figure I.18. Les charge densité pour les inhibiteurs I et II par Hybride /B3LYP/TZP

I.5 Mécanisme d'inhibition :

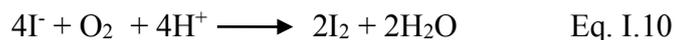
L'effet d'adsorption et d'inhibition du composé $[\text{mmimOH}]^+$, I⁻ (I) peut être expliqué comme suit : le composé $[\text{mmimOH}]^+$, I⁻ (I) est ionisé en solution H_2SO_4 0.5M selon l'équation suivante :



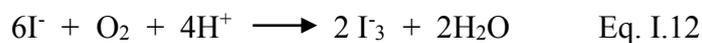
Dans une solution acide, le $[\text{mmimOH}]^+$, I⁻ (I) est ionisé en deux parties, l'une l'anion inorganique (I⁻) et l'autre est une partie cationique organique $[\text{mmimOH}]^+$. Cependant, il est bien connu que la surface d'un acier est chargée positivement en solution acide [20].

Cette caractéristique qui gêne l'approche de la partie cationique $[\text{mmimOH}]^+$ de la surface de l'acier, est due aux répulsions électrostatiques.

D'une autre part, l'ion iodure peut être oxydé par l'oxygène de l'air, présent dans la solution acide, pour donner l'iode moléculaire (I₂) selon l'équation I.10 :



L'iode (I₂) ainsi formé selon cette réaction, se combine rapidement avec un ion iodure (I⁻) présent dans la solution, pour former l'ion tri-iodure (I₃⁻) selon l'équations I.11 et I.12 :



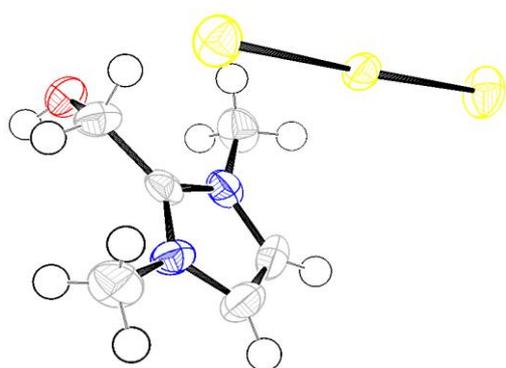
L'ion tri-iodure est hydrosoluble et donne une coloration jaune à la solution. Il peut être accumulé graduellement près de l'interface Acier/Solution, se qui peut créer un excès d'une charge négative en direction de la solution et par conséquent favorise l'adsorption du cation.

Le cation $[\text{mmimOH}]^+$ peut dans ce cas, être adsorbé sur la surface de l'acier à travers des interactions électrostatiques entre les entités positivement chargées et la surface

métallique négativement chargée. Dans ce cas on peut conclure qu'il existe un effet synergique entre l'ion tri-iodure et le cation $[\text{mmimOH}]^+$.

La confirmation des hypothèses précédemment avancée a été obtenue par l'étude des espèces présentes dans la solution étudiée. En effet, à partir d'une ancienne solution abandonnée à la température ambiante, sans aucunes précautions de conservation, nous avons pu isoler une quantité considérable d'un solide sous forme de cristaux marron.

Un cristal adéquat pour la diffraction des rayons X a été choisi pour la détermination structurale du composé (V) (**Figure I.19**).



$$a = 7.1647(8) \text{ \AA}.$$

$$b = 15.5586(19) \text{ \AA}.$$

$$c = 11.3201(13) \text{ \AA}.$$

$$\alpha = 90^\circ, \beta = 96.026(7), \gamma = 90^\circ.$$

$$V = 1254.9(3) \text{ \AA}^3.$$

Figure I.19. Représentation ORTEP du composé $[\text{mmimOH}]^+, \text{I}_3^-$ (V).

L'analyse du résultat obtenu montre que l'unité asymétrique cristallographique du composé (V) contient un noyau imidazole possédant en position 2 un groupement hydroxyméthyl et deux groupements méthyles en positions 1 et 3.

La représentation ORTEP du composé V montre clairement la conversion du contre ion iodure, anciennement présent dans la structure du composé étudié $[\text{mmimOH}]^+, \text{I}^-$ (I), en ion tri-iodure.

Un autre mode d'adsorption est le résultat d'une interaction entre le doublet électronique de l'atome d'azote et le métal.

En effet, lors d'adsorption du cation $[\text{mmimOH}]^+$, sur la surface métallique, une liaison de coordination peut avoir lieu par un transfert partiel des électrons à partir de l'atome d'azote ou d'oxygène vers l'orbitale d vacante du fer. Donc, dans ce processus d'adsorption, chacun des deux modes adsorption (physique et chimique) peut avoir lieu, et la présence de l'ion tri-iodure est indispensable.

Le suivi de l'évolution de l'efficacité d'inhibition et la nature d'ion inverse en fonction du temps de solution dans le milieu agressif.

Les courbes de polarisation obtenues pour trois solutions contenant l'inhibiteur I (5 mM) après différents temps de solution (0h, 48h, 72h) et à température ambiante.

Une couleur jaune, qui caractérise la transformation des I^- en I_3^- , a commencé à être significative. L'efficacité d'inhibition des trois solutions est présentée dans la **Figure I.20**. C'est clair qu'après 72 heures, l'efficacité d'inhibition ne change pas significativement (IE = 78.25 % pour la solution fraîchement préparée et IE = 76.48 % pendant 72 heures d'âge de solution).

Dans d'autre, quand $[\text{dimOHmIm}]^+$ est adsorbé sur la surface métallique, un électron sera transféré de l'atome polaire (O et/ou des atomes N) de la molécule d'inhibiteur à la surface métallique pour former un type de coordonnée de lien.

Ce résultat signifie que l'adsorption tant que physique ou chimique aura lieu et il y a une action combinée entre l'anion inorganique I^- et/ou I_3^- et cation organique $[\text{dimOHmIm}]^+$. De même nous suggérons que le mécanisme d'inhibition de $[\text{dimOHmBim}]^+, I^-$ (II) soit le même.

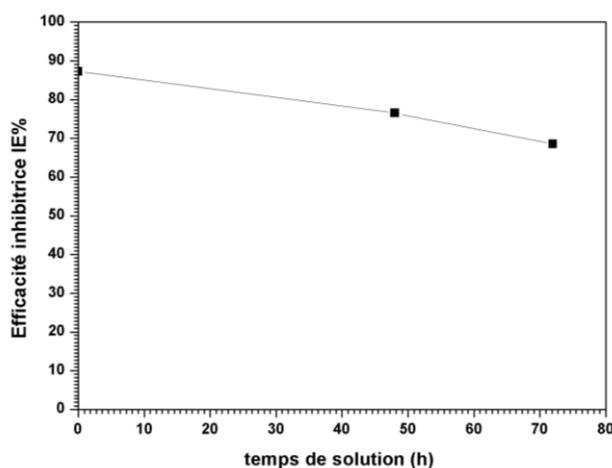


Figure I.20. Variation d'efficacité inhibitrice d'inhibiteur I avec temps de solution

Partie II : Etude de l'inhibition des trois types d'acier par des sels quinolinium

II.1. Etude du comportement de l'acier E24 en milieu H_2SO_4 0.5M et en présence des inhibiteurs I et II.

II.1.1 Influence de la concentration

II.1.1.a Les courbes de polarisation

II.1.1.b. Diagrammes d'impédance électrochimiques

II.1.2. Isotherme d'adsorption

II.1.3. Effet de la température sur l'action inhibitrice des produits étudiés

II.2. Etude du comportement de l'acier XC38 en milieu H_2SO_4 à 0.5 M en présence d'inhibiteurs I et II.

II.2.1. Influence de la concentration

II.2.1.a. Courbes de polarisation

II.2.1.b. Diagrammes d'impédance électrochimiques

II.2.2 Isotherme d'adsorption

II.2.3. Effet de la température sur l'action inhibitrice des produits étudiés

II.3. Etude du comportement de l'acier NC35 en milieu H_2SO_4 à 0.5 M en présence des inhibiteurs I et II.

II.3.1. Influence de la concentration

II.3.1.a. Courbes de polarisation

II.3.1.b. Diagrammes d'impédance électrochimiques

II.3.2 - Isotherme d'adsorption

II.3.3 Effet de la température sur l'action inhibitrice des produits étudiés

II.4. Comparaison entre différents types d'acier.

II.1. Etude du comportement de l'acier E24 en milieu H_2SO_4 0.5M en absence et en présence des inhibiteurs III et IV.

II.1.1. Influence de la concentration

II.1.1.a. Les courbes de polarisation

Les figures II.1 et II.2 représentent les courbes de polarisation cathodiques et anodiques en absence et en présence des inhibiteurs III (Iodure de 2-méthylquinolinium) et IV (Iodure de 2-méthylisoquinolinium) à différentes concentrations. On constate que l'addition des inhibiteurs en milieu H_2SO_4 0.5M, déplace légèrement le potentiel de corrosion vers des valeurs anodique jusqu'à la concentration de 1 mM, en suite on ajoute des concentrations supérieures à 1mM, nous constatons le retour du potentiel à la valeur autour de -503 mV/ECS. La densité du courant, dans les deux branches anodique et cathodique diminue pour toutes les concentrations en présence d'inhibiteur. Ces observations laissent envisager un caractère mixte de l'inhibiteur. Cependant, aux potentiels supérieurs à -300mV/ECS, les inhibiteurs III et IV ne montrent aucun effet sur les branches anodiques, Ceci suggère que l'action inhibitrice des inhibiteurs dépend du potentiel et qu'un processus de désorption apparaît aux potentiels élevés.

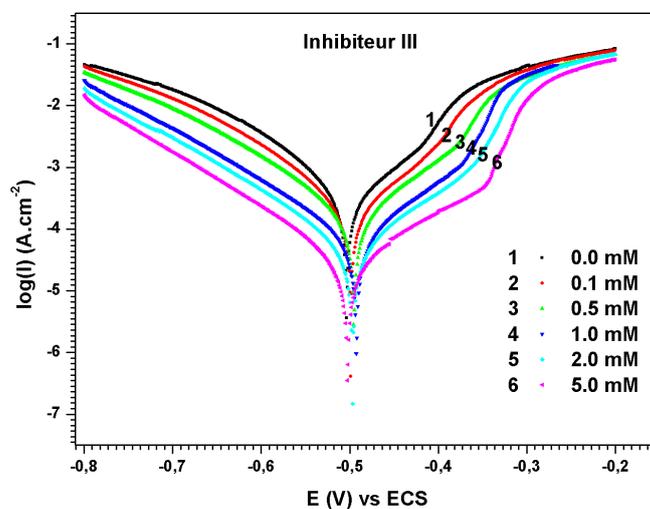


Figure II.1. Courbes de polarisation de l'acier E24 dans H_2SO_4 0.5 M à différentes concentrations de l'inhibiteur III.

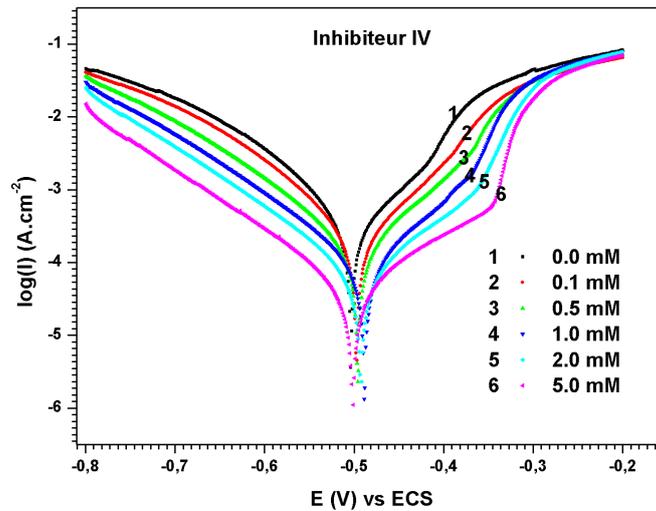


Figure II.2. Courbes de polarisation de l'acier E24 dans H_2SO_4 0.5 M à différentes concentrations de l'inhibiteur IV.

Tableau II.1: Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier E24 à différentes concentrations des inhibiteurs étudiés dans H_2SO_4 0.5 M à 25°C.

	C_{inh} (mM)	E_{corr} (mV)	I_{corr} ($\mu A.cm^{-2}$)	ba (mV. dec^{-1})	bc (mV. dec^{-1})	EI %
Blanc	0	-503	594	128.2	143.9	-
Inhibiteur III	0.1	-499	329	115.2	133.5	44.61
	0.5	-495	205	106.2	130	65.48
	1	-493	62.4	83.4	115.3	89.49
	2	-497	43.4	88.7	113	92.69
	5	-503	24.2	103.7	106.8	95.92
Inhibiteur IV	0.1	-497	372	121.2	138.1	37.37
	0.5	-496	205	106	130	65.48
	1	-488	98.2	91.1	122.5	83.46
	2	-493	55	89.5	113.7	90.74
	5	-502	38.9	115.1	118.2	93.45

D'après le tableau ci-dessus nous remarquons que la densité du courant de corrosion diminue en fonction de la concentration des inhibiteurs, elle atteint une valeur minimale à une concentration de 5 mM ($24.29 \mu A/cm^2$ pour l'inhibiteur III et $38.9 \mu A/cm^2$ pour l'inhibiteur IV), tandis que l'efficacité inhibitrice augmente. L'efficacité inhibitrice pour l'inhibiteur III est de 95.92% et de 93.45% pour l'inhibiteur IV.

II.1.1.b. Diagrammes d'impédance électrochimiques

Les diagrammes de la spectroscopie d'impédance électrochimiques, en représentation de Nyquist obtenus à différentes concentrations des inhibiteurs III et IV sont présentés sur la figure II.3 et II.4.

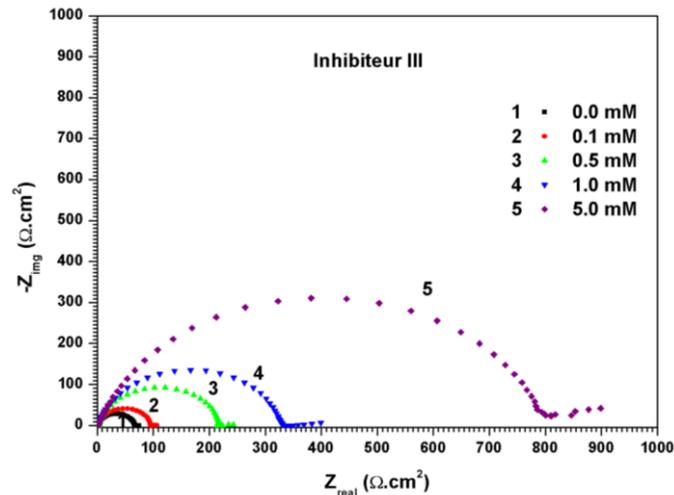


Figure II.3. Diagrammes de Nyquist de l'acier E24 dans H_2SO_4 0.5 M sans et avec addition de différentes concentrations de l'inhibiteur III à 25°C.

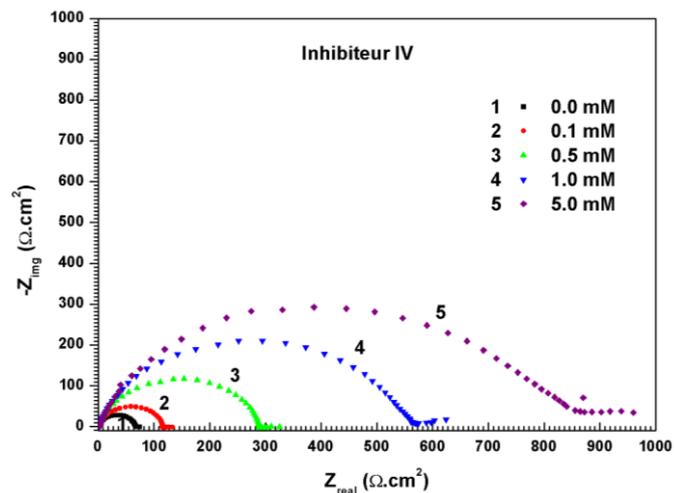


Figure II.4. Diagrammes de Nyquist de l'acier E24 dans H_2SO_4 0.5 M sans et avec addition de différentes concentrations de l'inhibiteur IV à 25°C.

Nous remarquons, que pour toutes les concentrations étudiées, la présence d'une boucle capacitive correspondant à la résistance de transfert de charge, la taille de la boucle augmente en fonction de la concentration de l'inhibiteur et nous atteignons un maximum aux concentrations 5 mM. Cela est dû au phénomène d'adsorption de l'inhibiteur sur la surface métallique.

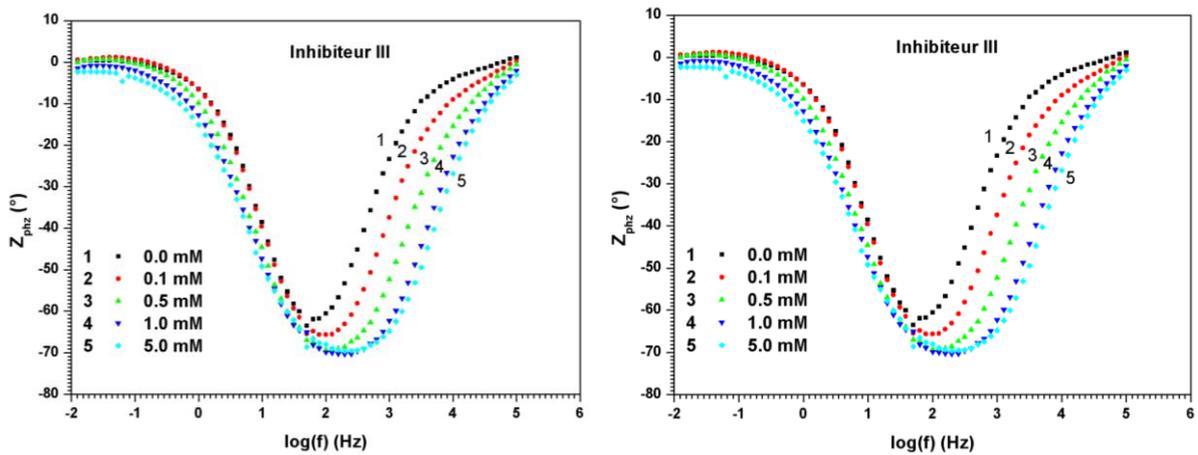


Figure II.5. Diagrammes de Bode de l'acier E24 dans une solution 0.5 M H₂SO₄ sans et avec l'inhibiteur III.

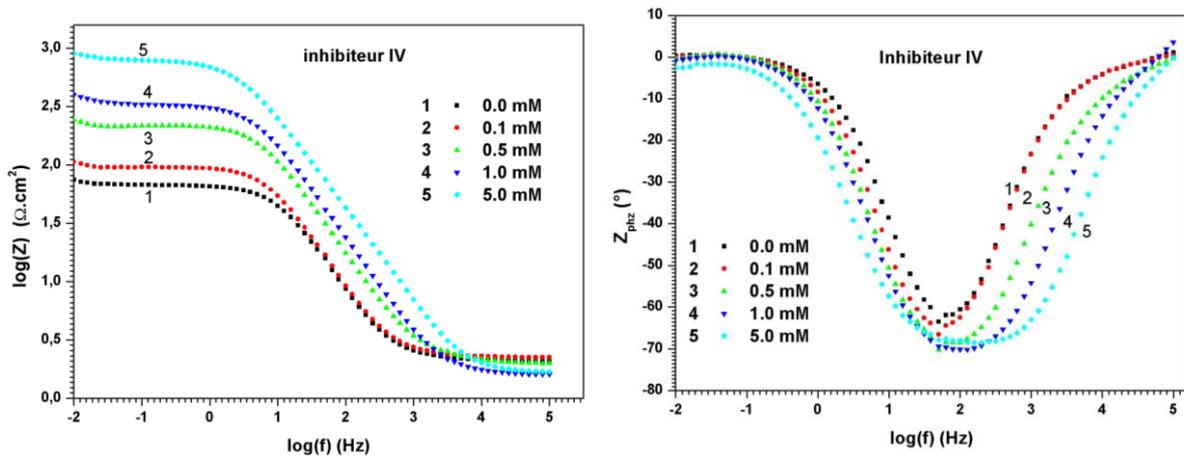


Figure II.6. Diagrammes de Bode de l'acier E24 dans une solution 0.5 M H₂SO₄ sans et avec l'inhibiteur IV.

Sur les diagrammes de Bode en fonction du module, nous remarquons l'augmentation de la résistance de polarisation en fonction de la concentration des inhibiteurs. Pour la représentation de Bode en fonction de la phase, nous observons l'existence d'une seule constante de temps aux différentes concentrations, ce qui confirme bien le résultat obtenu en représentation de Nyquist.

Le circuit équivalent correspondant aux diagrammes de Nyquist est CPE dont les valeurs de simulation sont présentées sur le tableau II.2 :

Tableau II.2. Paramètres électrochimiques obtenus par S.I.E et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier E24 dans H₂SO₄ 0.5 M à différentes concentrations des inhibiteurs III et IV à 25°C.

	C_{inh} (mM)	R_s ($\Omega.cm^2$)	R_{ct} ($\Omega.cm^2$)	α	Y_0 ($S^n.cm^{-2}.\Omega$)	C_{dl} ($\mu F.cm^{-2}$)	$EI\%$
Blanc	0	2.124	65.85	0.9001	372.6	246	-
Inhibiteur I	0.1	2.302	93.84	0.9057	335.0	233	29.82
	0.5	2.125	219.2	0.8808	197.0	128	69.95
	1	1.621	330.0	0.8704	152.4	97	80.04
	5	1.615	802.5	0.8325	109.7	67	91.79
Inhibiteur II	0.1	2.046	114.7	0.8928	219.9	140	42.58
	0.5	2.027	287.6	0.8704	129.4	79	77.10
	1	1.769	548.7	0.8493	88.97	52	87.99
	5	1.903	814.5	0.8053	75.5	38	91.91

D'après le tableau II.2, nous remarquons ce qui suit :

La résistance de transfert de charge augmente en fonction de la concentration tandis que la capacité de la double couche diminue. L'augmentation de la R_{ct} est due à l'adsorption de l'inhibiteur à la surface de l'acier qui a pour effet de réduire la surface active de l'électrode.

La meilleure efficacité inhibitrice (91,91%) a été obtenue pour la concentration 5 mM en inhibiteur IV correspondant à une valeur maximale de la R_{ct} (814.5 ohm.cm²) et une valeur minimale de la C_{dl} (38 μ F/cm²).

1.2. Isotherme d'adsorption

Pour identifier le type d'adsorption correspondant à cette étude, différents types d'isothermes ont été testés : Langmuir, Temkin et Frumkin. Les **figures II.7., II.8. et II.9.** Représentent les isothermes d'adsorption tracés à la température de 25 °C à partir des valeurs obtenues des courbes de polarisation. La courbe C_{inh} / Θ en fonction de la concentration des inhibiteurs III et IV est linéaire, cela montre que l'adsorption des inhibiteurs sur la surface de l'acier en milieu H₂SO₄ 0.5M suit bien l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

Les valeurs de K et ΔG_{ads} calculées à partir des équations pour des inhibiteurs III et IV respectivement égales à -31.5 et -31.2 kJ/mole. Montrent que l'adsorption des inhibiteurs III et IV sur la surface de l'acier E24 sont probablement chimisorption et/ou physisorption.

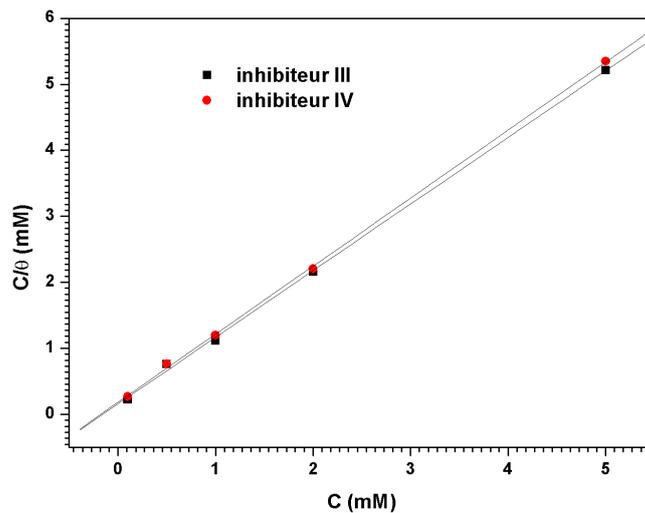


Figure II.7. Isothermes d'adsorption de Langmuir de l'acier E24 dans H_2SO_4 0.5 M en présence des inhibiteurs III et IV (obtenues à partir de courbes de polarisation) à 25 °C.

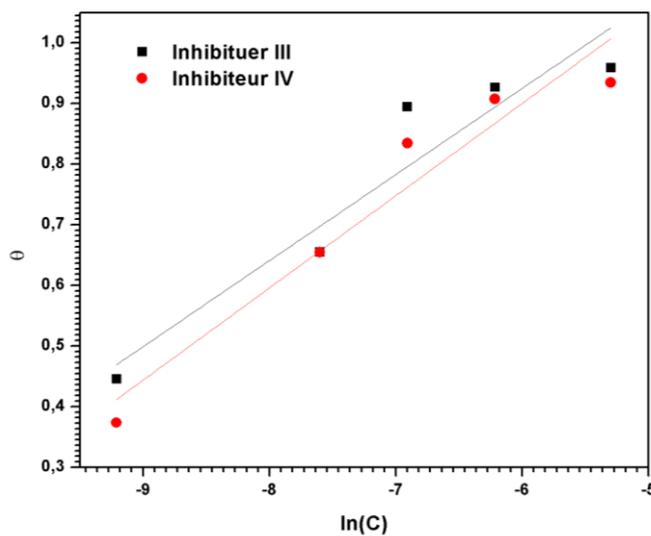


Figure II.8. Isothermes d'adsorption de Tamkin de l'acier E24 dans H_2SO_4 0.5 M en présence des inhibiteurs III et IV (obtenues à partir de courbes de polarisation) à 25 °C.

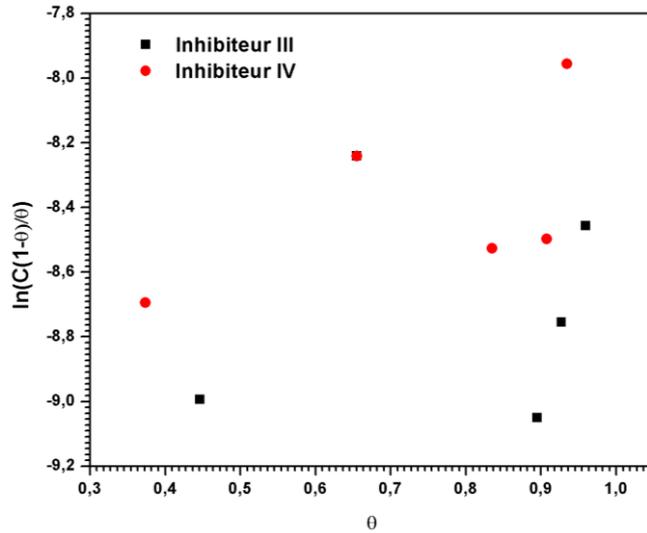


Figure II.9. Isothermes d'adsorption de Frankin de l'acier E24 dans H_2SO_4 0.5 M en présence des inhibiteurs III et IV (obtenues à partir de courbes de polarisation) à 25 °C.

1.3. Effet de la température sur l'action inhibitrice des produits étudiés

Les interactions entre la surface de l'électrode et la solution agressive en absence et en présence de l'inhibiteur peuvent être modifiées sous l'action de la température. Dans le but d'élucider le mécanisme d'inhibition et de déterminer l'énergie d'activation, nous avons réalisé des mesures de polarisation sur l'acier E24 dans H_2SO_4 0.5 M en absence et en présence de l'inhibiteur à une concentration de 1 mM et à différentes températures (25 à 55 °C). Les valeurs de la densité de courant de corrosion I_{corr} , du potentiel de corrosion E_{corr} et de l'efficacité inhibitrice en fonction de la température sont regroupées dans le tableau II.3.

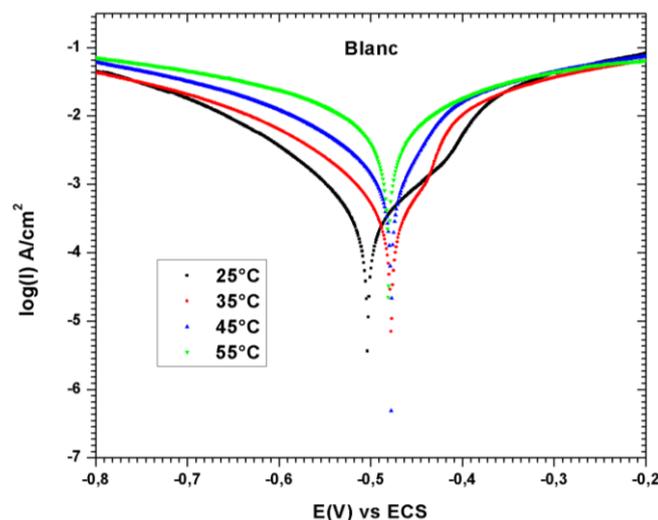


Figure II.10. Courbe de polarisation obtenue pour l'acier E24 dans une solution H_2SO_4 0.5 M et à différentes températures.

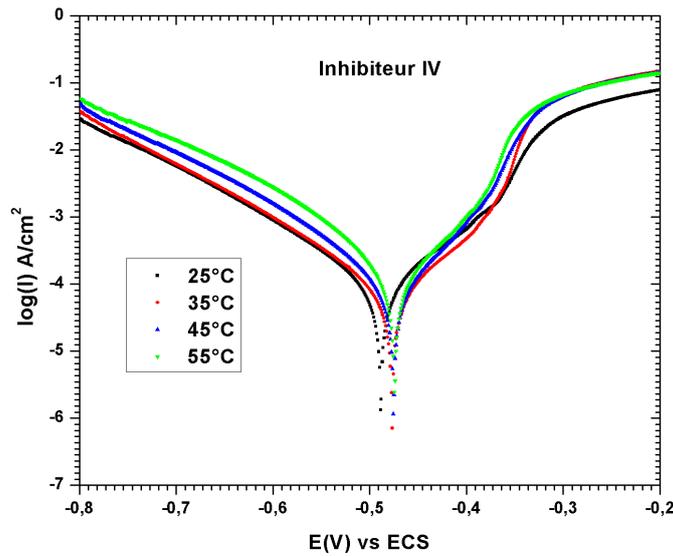


Figure II.11. Courbe de polarisation obtenus pour l'acier en présence de l'inhibiteur IV à une concentration égale 1 mM et à différentes températures.

Tableau II.3: Influence de la température sur les paramètres électrochimiques de l'acier E24 dans une solution H_2SO_4 0.5M en absence et en présence de l'inhibiteur II à une concentration de 1 mM.

	T (°K)	E_{corr} (mV)	I_{corr} ($\mu A.cm^{-2}$)	IE %	R^2	E_a (KJ/mole)
Blanc	25	-503	594	-		
	35	-476	609	-	0.8104	73.17
	45	-476	2110	-		
	55	-466	8180	-		
Inhibiteur IV	25	-488	98.2	83.46		
	35	-477	110	88.42		
	45	-475	117	92.31	0.9684	15.55
	55	-474	178	96.43		

Nous constatons que :

Dans tous les cas, il y'a une augmentation de la densité de courant de corrosion en fonction de la température.

En présence d'inhibiteur II, l'efficacité inhibitrice augmenté significativement avec l'augmentation de la température montrant la stabilité du film adsorbé à la surface du métal.

La **figure II.12.** Illustre la variation du logarithme de la densité de courant de corrosion en fonction de l'inverse de la température absolue. Nous remarquons d'après la

figure II.12 qu'en absence et en présence de l'inhibiteur IV les courbes $\ln I_{corr} = f(1/T)$ suivent la loi d'Arrhénius :

$$I_{corr} = k \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (9)$$

Où E_a est l'énergie d'activation et k une constante.

Il est important de noter qu'en présence de l'inhibiteur IV, l'énergie d'activation a considérablement diminué ($E_a = 15.55$ kJ/mol) par rapport la valeur de H_2SO_4 seul (73.17 kJ/mol). Ce phénomène peut être attribué à la chimisorption des inhibiteurs sur la surface du métal qui se consolide avec la température par suite de l'augmentation de la densité électronique autour des centres d'adsorption.

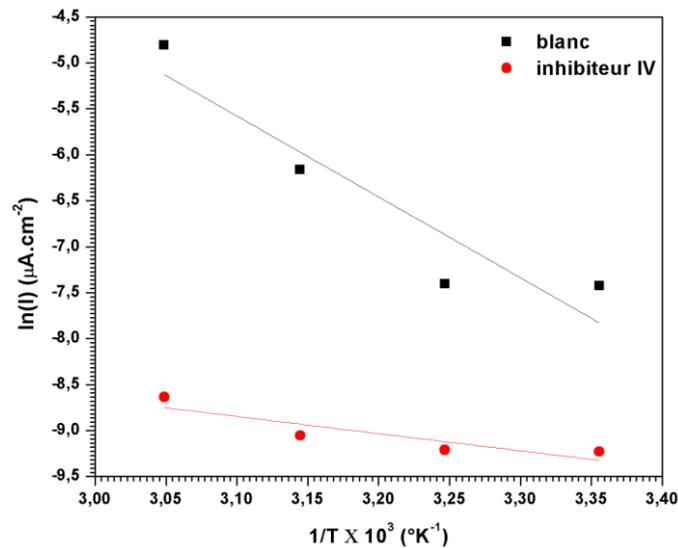


Figure II.12. La variation de $\ln(I_{corr})$ en fonction de l'inverse de la température pour E24 en milieu H_2SO_4 0.5 M et pour l'inhibiteur IV, à une concentration de 1mM.

II.2. Etude du comportement de l'acier XC38 en milieu H_2SO_4 à 0.5 M en présence des inhibiteurs III et IV.

II.2.1. Influence de la concentration

II.2.1.a. Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation en absence et en présence des inhibiteurs III et IV à différentes concentrations en milieu H_2SO_4 0.5M sont présentées sur la figure II.13 et II.14.

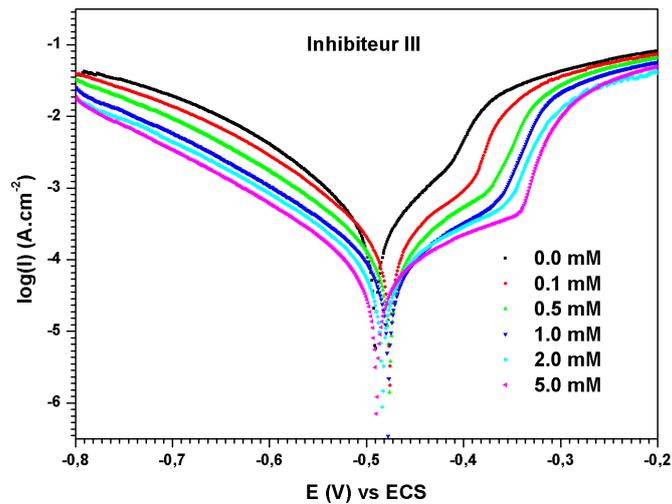


Figure II.13. Courbes de polarisation de l'acier XC38 dans H_2SO_4 0.5 M à différentes concentrations de l'inhibiteur III.

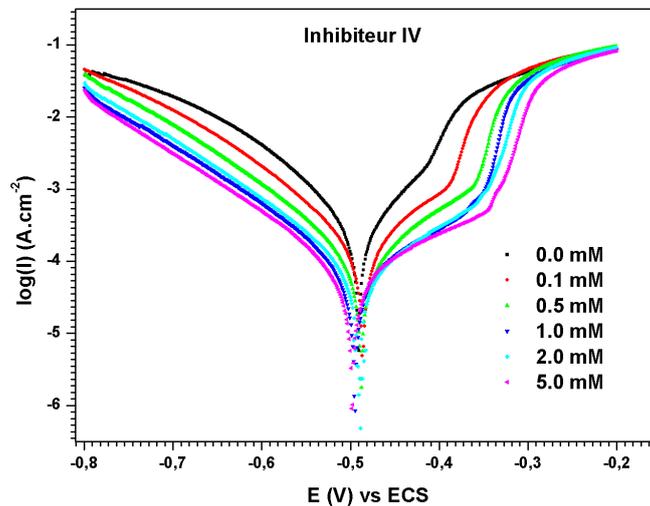


Figure II.14. Courbes de polarisation de l'acier XC38 dans H_2SO_4 0.5 M à différentes concentrations de l'inhibiteur IV.

D'après les figure II.13 et II.14, nous remarquons que l'addition des inhibiteurs III et IV à faibles concentration (0.1 à 1 mM) déplace les potentiels de corrosion vers des valeurs positives.

Dans le domaine anodique, nous observons l'existence de deux domaines, le premier à partir de E_{corr} à -0,3 V/ECS, où nous remarquons une augmentation de la concentration des inhibiteurs et une diminution de la densité du courant anodique, la deuxième partie entre -0,3 à -0,2 V/ECS, où nous observons une légère modification de la densité de courant en présence des inhibiteurs III et IV. Dans le domaine cathodique, nous remarquons que les inhibiteurs diminuent les densités de courants cathodique, mais la diminution est moins

importante que ce lui du domaine anodique. Ce qui nous permet de conclure que les inhibiteurs étudiés agissent des inhibiteurs mixtes avec une prédominance anodique.

Tableau II.4: Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier XC38 à différentes concentrations des inhibiteurs dans H₂SO₄ 0.5 M à 25°C.

	C_{inh} (mM)	E_{corr} (mV)	I_{corr} ($\mu A \cdot cm^{-2}$)	b_a (mV. dec ⁻¹)	b_c (mV. dec ⁻¹)	EI %
Blanc	0	-491	546	119.4	148.6	-
Inhibiteur III	0.1	-476	248	102.6	135.8	54.57
	0.5	-476	127	95.8	126.3	76.73
	1	-478	68.1	92.3	120.1	87.52
	2	-483	63.2	104	122.0	88.42
	5	-489	78.2	166.1	130.3	85.67
Inhibiteur IV	0.1	-486	176	96.8	122.0	67.76
	0.5	-488	79.9	91.5	110.3	85.40
	1	-495	67.3	125.4	117.4	87.67
	2	-489	41.0	92.5	105.0	92.49
	5	-489	68.8	156.8	121.9	87.39

D'après le tableau suscité, nous remarquons que la densité de courant de corrosion I_{corr} diminue en fonction de la concentration des inhibiteurs, notamment pour la concentration 2 mM pour inhibiteur IV (41.0 $\mu A/cm^2$), à laquelle correspond la meilleure efficacité inhibitrice (92,49%).

II.2.1.b. Diagrammes d'impédance électrochimiques

Les diagrammes d'impédance sous formes de Nyquist sont présentés sur les **figure II.15 et II.16**. Pour toutes les concentrations des inhibiteurs, nous avons obtenu une seule boucle capacitive ; ce type de diagrammes est généralement interprété comme un mécanisme de transfert de charges sur une surface hétérogène. Néanmoins, la diminution du courant n'est pas proportionnelle à la teneur en inhibiteur ajouté. Une valeur maximale de la R_{tc} obtenue pour une concentration en inhibiteur de 5 mM. Des deux inhibiteurs

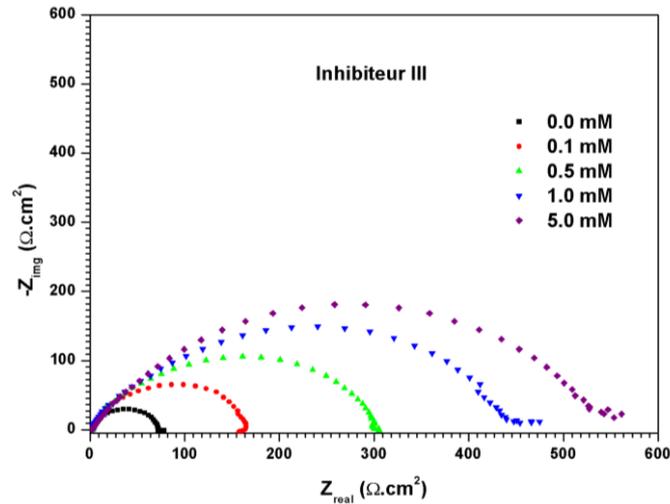


Figure II.15. Diagrammes de Nyquist de l'acier XC38 dans H_2SO_4 0.5 M sans et avec addition de différentes concentrations de l'inhibiteur III à 25°C.

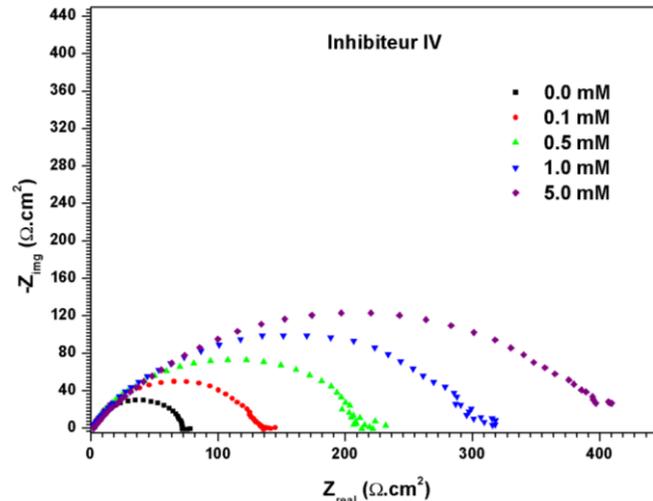
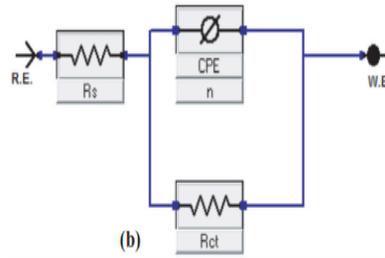


Figure II.16. Diagrammes de Nyquist de l'acier XC38 dans H_2SO_4 0.5 M sans et avec addition de différentes concentrations de l'inhibiteur IV à 25°C.

Sur le diagramme de Bode et en présence de l'inhibiteur, nous remarquons que la résistance de polarisation augmente et atteint une valeur maximale à une concentration de 5 mM. Sur les **figure II.17 et II.18** nous observons l'existence d'une seule constante de temps aux différentes concentrations des inhibiteurs III et IV, ce qui concorde bien avec la représentation de Nyquist.

Le circuit équivalent utilisé pour modéliser les diagrammes d'impédance est le CPE.



Modèle du circuit équivalent utilisé pour l'interface acier/ H_2SO_4 0.5M et l'interface acier/
 H_2SO_4 0.5M + inhibiteur

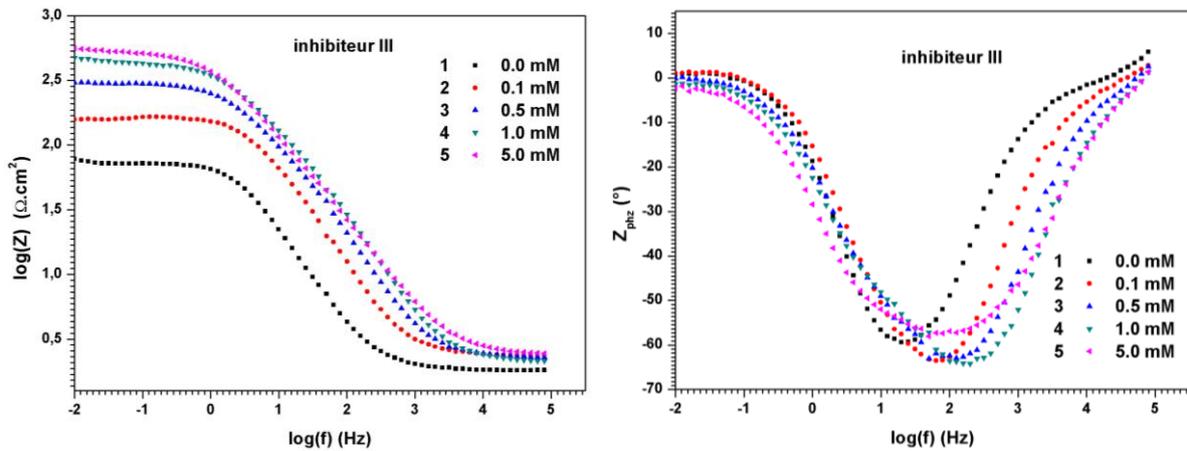


Figure II.17. Diagrammes de Bode de l'acier XC38 dans une solution H_2SO_4 0.5 M sans et avec de l'inhibiteur III.

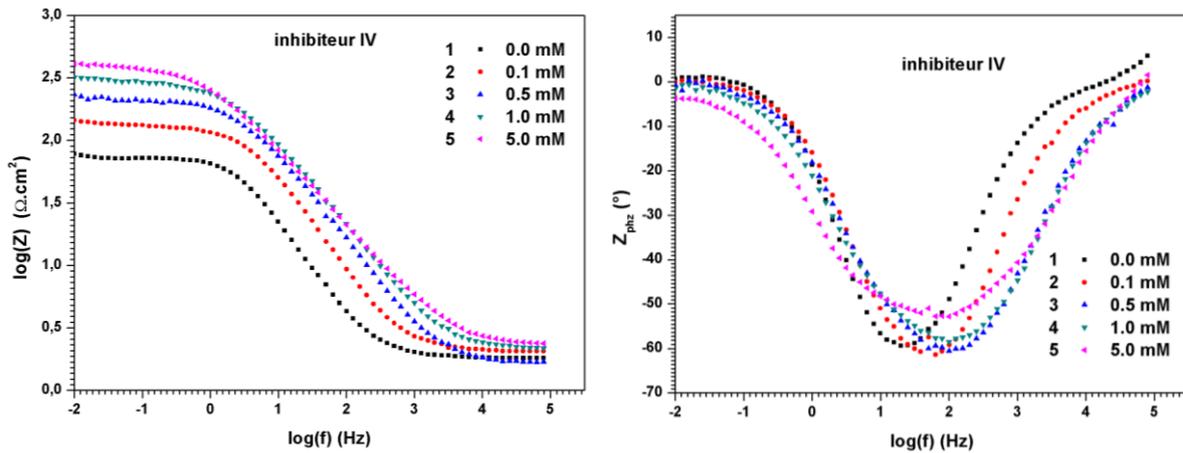


Figure II.18. Diagrammes de Bode de l'acier XC38 dans une solution H_2SO_4 0.5 M sans et avec de l'inhibiteur IV.

Nous observons en présence des inhibiteurs III et IV que la résistance de transfert de charge augmente avec la concentration et atteint une valeur maximale de 499.5 $\Omega \cdot cm^2$ pour l'inhibiteur III et de 416.2 pour l'inhibiteur IV. Tandis que la capacité de la double

couche diminue jusqu'à la valeur minimale de $396 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^2$ pour l'inhibiteur III et de $108 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^2$ pour l'inhibiteur IV.

Tableau II.5. Paramètres électrochimiques obtenus par S.I.E et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier XC38 dans H_2SO_4 0.5 M à différentes concentrations des inhibiteurs III et IV à 25°C .

	C_{inh} (mM)	R_s ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	α	C_{dl} ($\mu\text{F}\cdot\text{cm}^2$)	EI %
Blanc	0	1.837	72.12	0.8535	783	-
Inhibiteur III	0.1	1.533	122.1	0.8179	586	40.93
	0.5	1.725	204.9	0.7356	503	64.80
	1	1.305	376.1	0.6752	496	80.82
	5	1.262	499.5	0.6503	396	85.56
Inhibiteur IV	0.1	2.052	131.3	0.8264	326	46.65
	0.5	1.618	213.1	0.7642	323	67.13
	1	1.965	304.0	0.7292	208	77.29
	5	2.165	416.2	0.6652	108	82.66

2.2. Isotherme d'adsorption

La courbe C_{inh}/Θ en fonction de la concentration des inhibiteurs III et IV est linéaire, cela montre que l'adsorption des inhibiteurs sur la surface de l'acier XC 38 en milieu H_2SO_4 suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

Les valeurs de K et ΔG_{ads} calculées pour les inhibiteurs III et IV respectivement égales à -35.8 et -30.1 kJ/mole, montrent que l'adsorption des inhibiteurs III et IV sur la surface de l'acier XC38 probablement chimisorption et/ou physisorption.

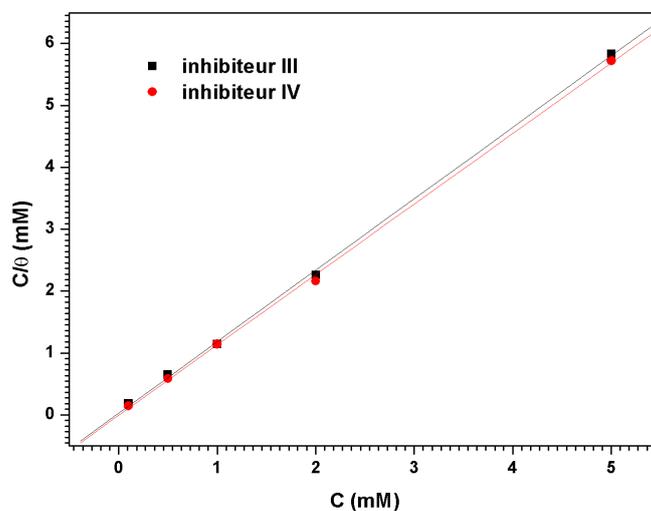


Figure II.19. Isothermes d'adsorption de Langmuir de l'acier XC38 dans H₂SO₄ 0.5 M en présence des inhibiteurs III et IV (obtenues à partir de courbes de polarisation) à 25 °C.

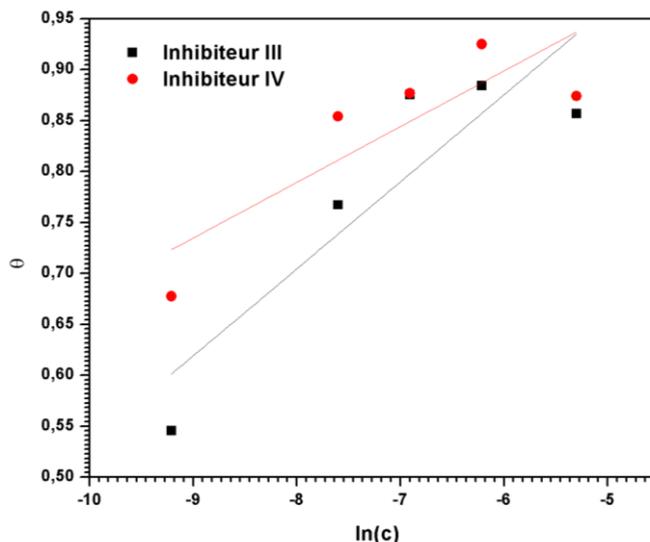


Figure II.20. Isothermes d'adsorption de Temkin de l'acier XC38 dans H₂SO₄ 0.5 M en présence des inhibiteurs III et IV (obtenues à partir de courbes de polarisation) à 25 °C.

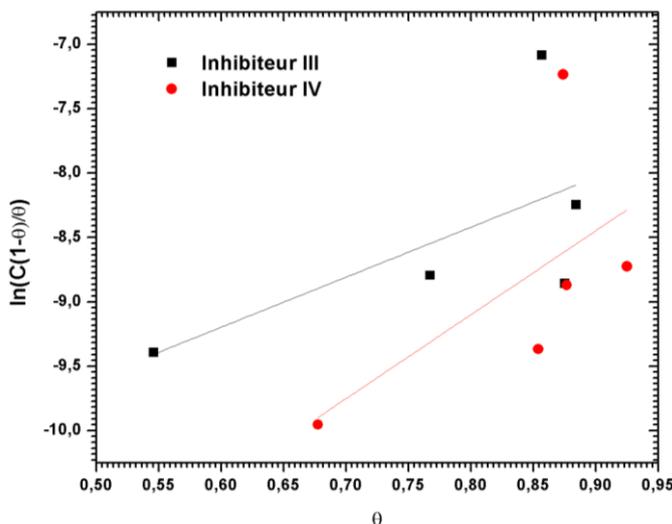


Figure II.21. Isothermes d'adsorption de Framkin de l'acier XC38 dans H₂SO₄ 0.5 M en présence des inhibiteurs III et IV (obtenues à partir de courbes de polarisation) à 25 °C.

II.2.3. Effet de la température sur l'action inhibitrice des produits étudiés

L'effet de la température sur la corrosion de l'acier XC38 dans la solution de H₂SO₄ 0.5M sans et avec les inhibiteurs III et IV à une concentration de 1 mM a été étudiée avec les courbes de polarisation (25°C, 35°C, 45°C et 55°C). Les valeurs de densité de courant de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion E_{corr} et l'efficacité inhibitrice ($EI\%$) en fonction de la température sont données dans le tableau II.6.

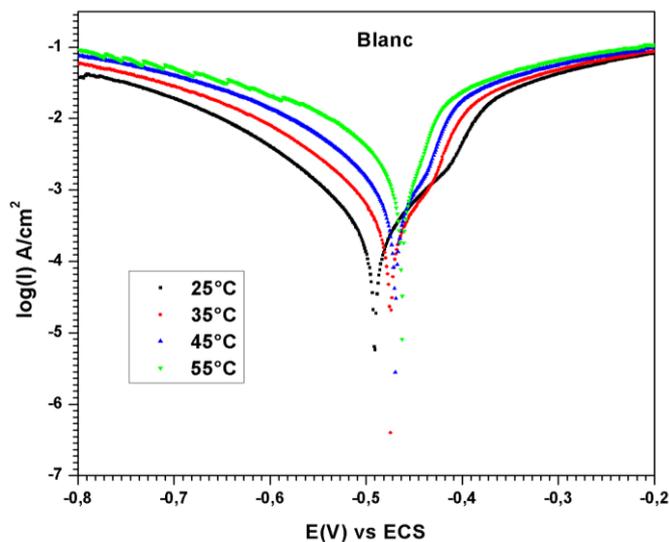


Figure II.22. Courbes de polarisation obtenues pour l'acier XC38 dans la solution H₂SO₄ 0.5M à différentes températures.

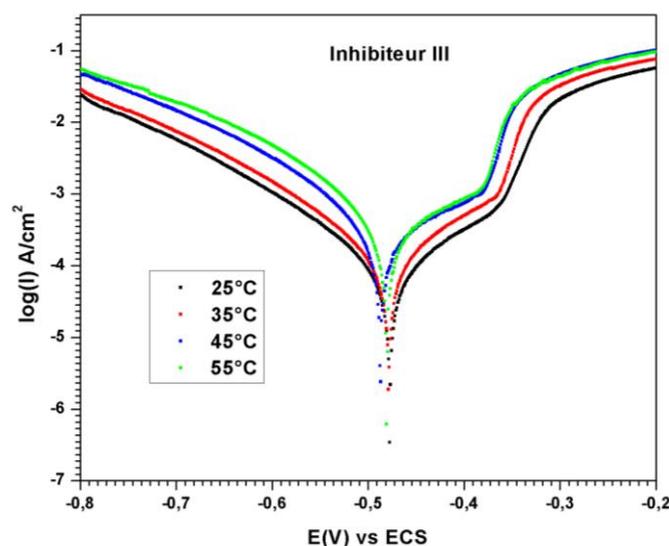


Figure II.23. Courbes de polarisation obtenues pour l'acier XC38 dans la solution H₂S₄ 0.5 M en présence de l'inhibiteur III à une concentration de 1 mM à différentes températures.

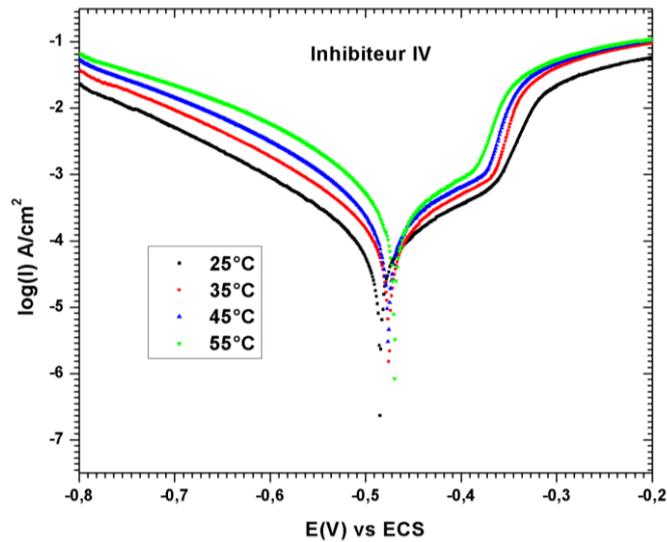


Figure II.25. Courbes de polarisation obtenues pour l'acier XC38 dans la solution H_2SO_4 0.5M en présence de l'inhibiteur IV à une concentration de 1 mM à différentes températures.

Tableau II.6: Influence de la température sur les paramètres électrochimiques de l'acier XC38 dans une solution H_2SO_4 0.5M en absence et en présence des inhibiteur III et IV à une concentration de 1 mM.

	T (°K)	E_{corr} (mV)	I_{corr} ($\mu A \cdot cm^{-2}$)	IE %	R^2	E_a (KJ/mole)
Blanc	25	-491	546	-		
	35	-475	968	-		
	45	-470	2380	-	0.9577	70.00
	55	-463	7270	-		
Inhibiteur III	25	-478	68.1	87.52		
	35	-478	108	88.84		
	45	-487	183	93.02	0.9948	36.88
	55	-481	259	96.16		
Inhibiteur IV	25	-495	67.3	87.67		
	35	-475	112	88.42		
	45	-476	166	92.31	0.9944	37.84
	55	-476	279	96.43		

D'une manière générale, les valeurs de I_{corr} augmentent avec la température, en absence ou en présence de l'inhibiteur. L'évolution des courants de corrosion dans la solution corrosive seule (en absence de l'inhibiteur) présente une croissance régulière confirmant une dissolution métallique croissante avec l'augmentation de la température.

L'efficacité inhibitrice augmente avec la température. ce comportement est rapporté comme étant caractéristique d'un phénomène de chimisorption de l'inhibiteur à la surface du métal. L'efficacité inhibitrice, très élevée aux températures plus élevées, suggère qu'à ces températures, la vitesse de formation du film chimisorbé augmente plus vite que sa vitesse de destruction [86].

Le potentiel de corrosion de l'acier XC38 sans et avec l'inhibiteur IV se déplace vers des valeurs plus nobles avec l'accroissement de la température (25 à 55°C), par contre pour l'inhibiteur I le potentiel se déplace vers les valeurs moins nobles.

La **figure II.26** illustre la variation du logarithme de la densité de courant de corrosion en fonction de l'inverse de la température absolue, Cette variation de $\ln I_{\text{corr}} = f(1/T)$ étant une droite pour les différentes concentrations sans et avec l'inhibiteur, nous pouvons donc calculer les énergies d'activation à partir de la relation d'Arrhenius. Les énergies d'activation sans et avec addition des inhibiteurs sont données dans le tableau II.6. On constate que l'énergie d'activation E_a diminue pour les deux inhibiteurs III et IV par rapport au témoin. Cette diminution de l'énergie d'activation tableau II.6 peut être attribuée à la chimisorption de ces inhibiteurs sur la surface de l'acier XC38.

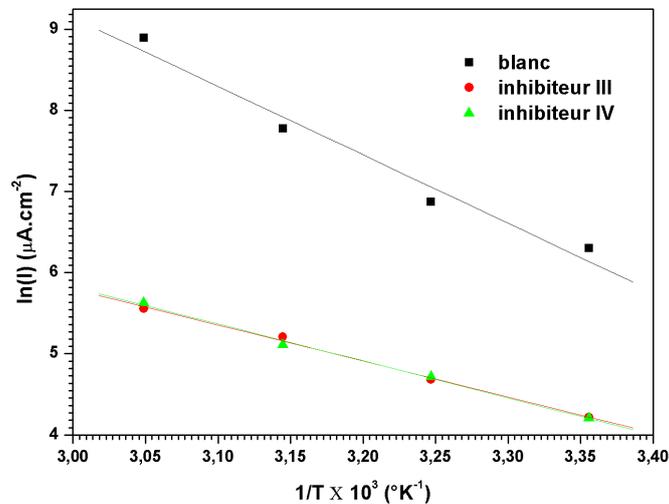


Figure II.26. La variation du $\ln(I_{\text{corr}})$ en fonction de l'inverse de la température pour l'acier XC38 en milieu H_2SO_4 0.5 M pour les inhibiteurs III et IV, à une concentration de 1mM.

II.3. Etude du comportement de l'acier NC35 en milieu H_2SO_4 à 0.5 M en présence des inhibiteurs III et IV.

II.3.1. Influence de la concentration

II.3.1.a. Détermination de l'efficacité inhibitrice à partir des tracés des courbes de polarisation

Les **figure II.27 et II.28** représentent les droites de Tafel cathodiques et anodiques de l'acier NC35 dans H_2SO_4 à 0.5 M en absence et en présence des inhibiteurs III et IV à différentes concentrations.

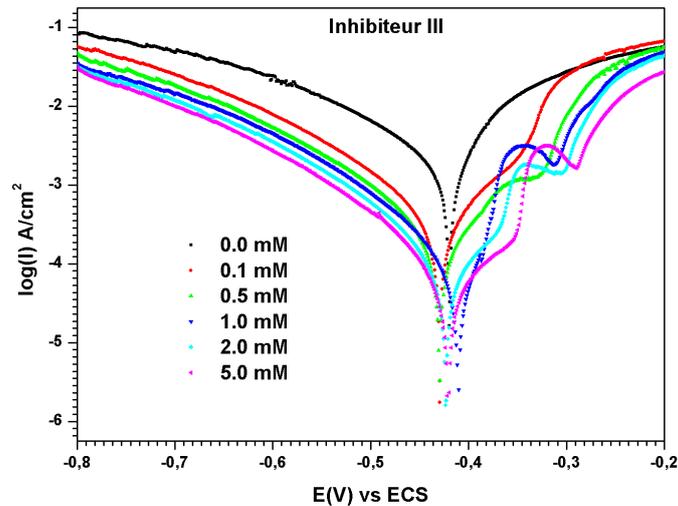


Figure II.27. Courbes de polarisation de l'acier NC35 dans H_2SO_4 0.5 M à différentes concentrations de l'inhibiteur III.

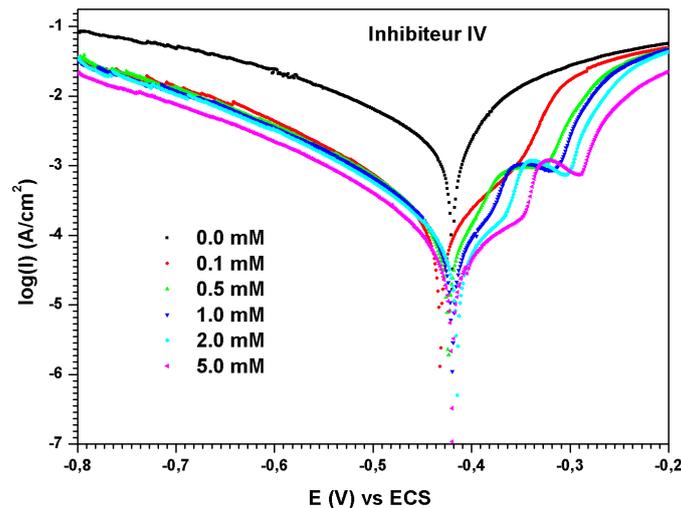


Figure II.28. Courbes de polarisation de l'acier NC35 dans H_2SO_4 0.5 M à différentes concentrations de l'inhibiteur IV.

La courbe de polarisation de l'acier NC35 dans une solution acide sulfurique seule est différente de celle en présence des inhibiteurs. Un pic de courant anodique est également observé sur la courbe de polarisation à environ -300 mV/ECS ce qui peut être attribué à la formation du film de CrI_2 sur le métal [13]. À un potentiel plus positif, le film se décompose, entraînant une augmentation de la vitesse de dissolution du métal [13, 15]. La présence des inhibiteurs diminue les densités de courant anodiques et cathodiques. L'effet est plus grand avec l'augmentation de la concentration.

L'addition de 0.1 et 0.5 mM des inhibiteurs rendent E_{corr} plus négatif, à partir de concentration 0.5 jusqu'à 2 mM le potentiel se déplace vers les valeurs anodiques, à concentration égale 5 mM le potentiel ne change pas.

Tableau II.7: Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier NC35 à différentes concentrations des inhibiteurs étudiés dans H_2SO_4 0.5 M à 25°C.

	C_{inh} (mM)	E_{corr} (mV)	I_{corr} ($\mu A.cm^{-2}$)	b_a (mV. dec ⁻¹)	b_c (mV. dec ⁻¹)	IE %
Blanc	0	-419	5070	183.1	293.6	-
Inhibiteur III	0.1	-430	522	100.5	166.8	89.70
	0.5	-430	318	115	160.4	93.72
	1	-411	158	79.3	154.8	96.88
	2	-423	126	91.0	146.2	97.75
	5	-421	70.2	86.4	135.1	98.61
Inhibiteur IV	0.1	-432	207	91.5	156.6	95.91
	0.5	-424	175	93.5	153.4	96.54
	1	-419	146	96.0	153.1	97.12
	2	-414	122	105.9	151.2	97.59
	5	-420	76.5	111.6	146.1	98.49

D'après le tableau ci-dessus, nous remarquons que la densité de courant diminue et l'efficacité inhibitrice augmente en présence des inhibiteurs et atteint respectivement pour les inhibiteurs III et IV est 98.61 et 98.49% à une concentration de 5 mM.

II.3.1.b. Diagrammes d'impédance électrochimiques

Sur les figures II.29, II.30 et II.31, nous observons qu'une boucle capacitive augmente en fonction de la concentration en inhibiteur.

D'après le tableau II.8, nous remarquons que les valeurs de la résistance de la solution R_s et R_{ct} augmentent en fonction de la concentration des inhibiteurs, ce qui signifie une

réduction du taux de corrosion. La meilleure efficacité inhibitrice est de 98,93% à une concentration de 5 mM pour l'inhibiteur III.

Nous remarquons aussi que la valeur de la C_{dl} diminue pour une faible concentration en inhibiteur (0.1 mM), après cette concentration la C_{dl} augmente conjointement avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur, ce qui peut être attribué à la formation de nouvelle couche sur le métal.

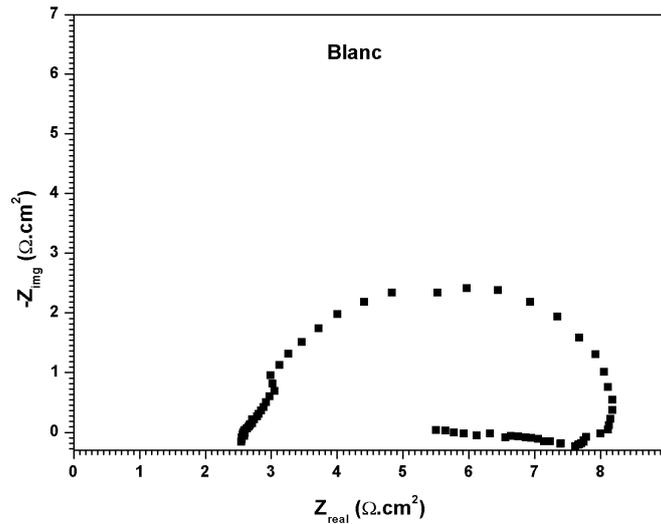


Figure II.29. Diagrammes de Nyquist de l'acier NC35 dans H_2SO_4 0.5 M sans inhibiteur à 25°C.

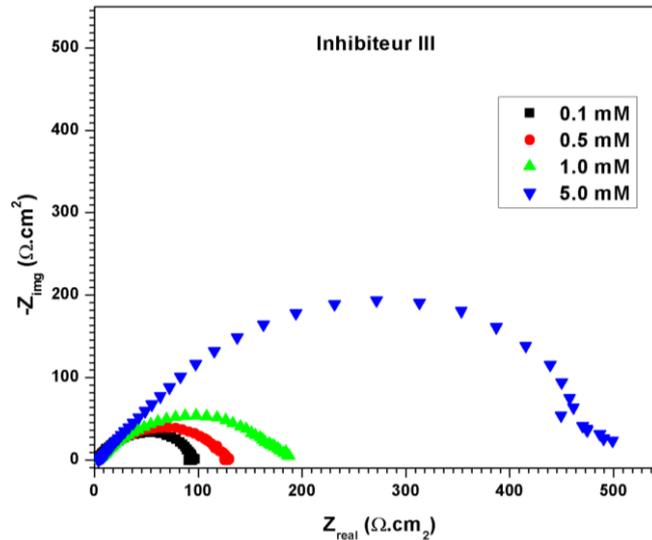


Figure II.30. Diagrammes de Nyquist de l'acier NC35 dans H_2SO_4 0.5 M avec différentes concentrations de l'inhibiteur III à 25°C.

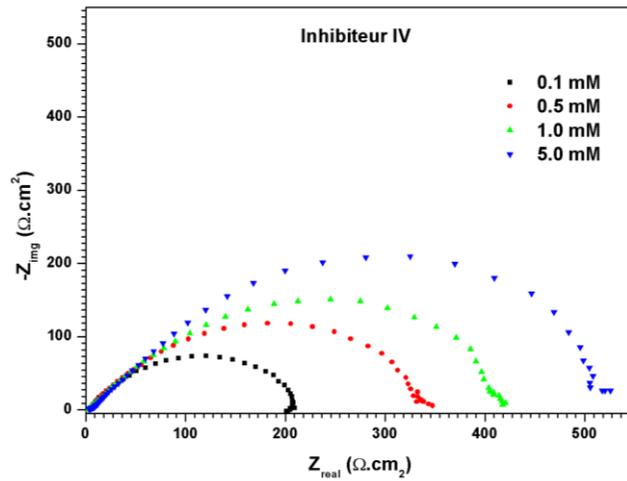


Figure II.31. Diagrammes de Nyquist de l'acier NC35 dans H_2SO_4 0.5 M avec différentes concentrations de l'inhibiteur IV à 25°C.

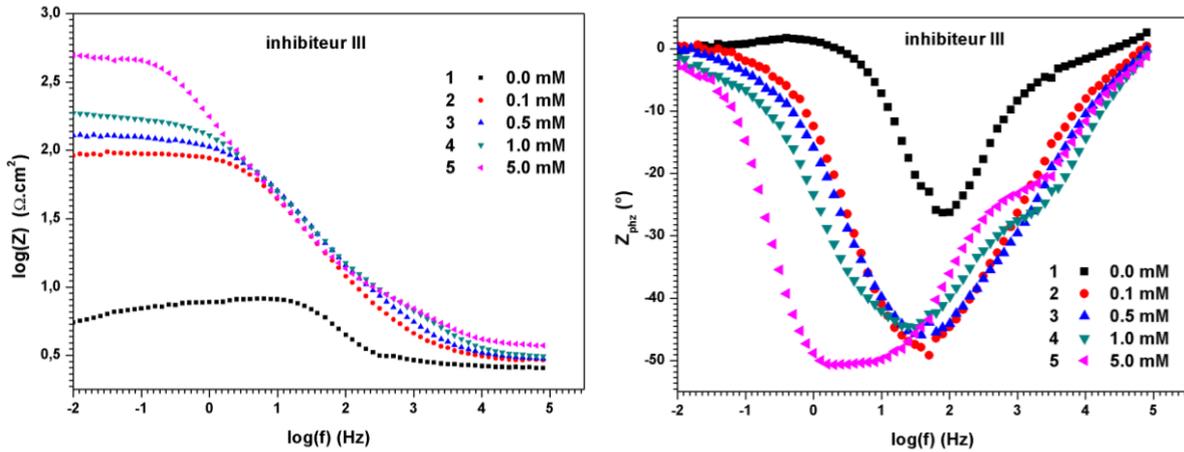


Figure II.32. Diagrammes de Bode de l'acier NC35 dans une solution de H_2SO_4 0.5 M sans et avec inhibiteur III.

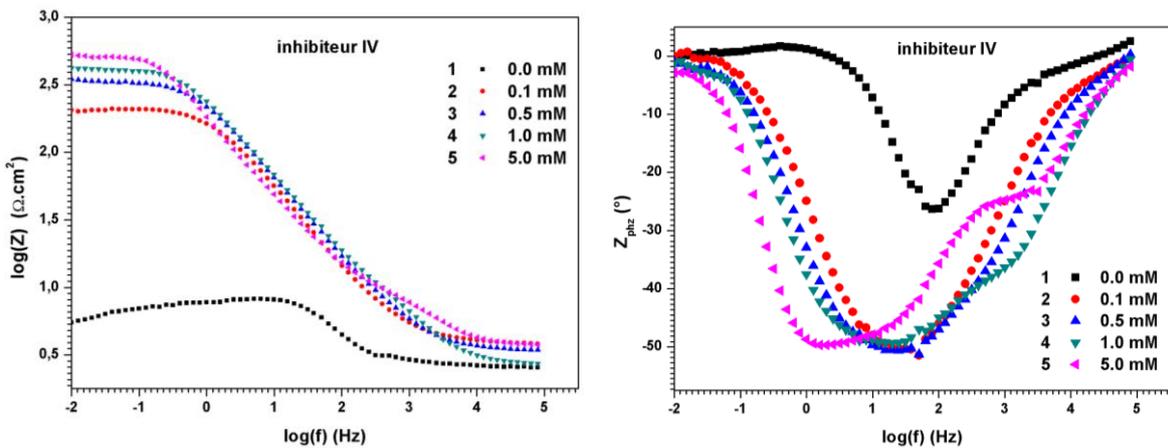


Figure II.33. Diagrammes de Bode de l'acier NC35 dans une solution de H_2SO_4 0.5 M sans et avec inhibiteur IV.

Tableau II.8: Paramètres électrochimiques obtenus par S.I.E et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier NC35 dans H₂SO₄ 0.5 M à différentes concentrations des inhibiteurs III et IV à 25°C.

	C_{inh} (mM)	R_s ($\Omega.cm^2$)	R_{ct} ($\Omega.cm^2$)	α	C_{dl} ($\mu F.cm^{-2}$)	EI %
Blanc	0	2.648	5.753	0.878.9	569	-
Inhibiteur III	0.1	2.937	98.16	0.7047	353	94.13
	0.5	2.943	129.8	0.735	371	95.75
	1	3.056	193.3	0.6752	634	97.02
	5	6.791	542.1	0.6503	1073	98.93
Inhibiteur IV	0.1	3.664	226.1	0.704	427	97.41
	0.5	3.493	361.2	0.676	472	98.40
	1	2.719	466	0.632	600	98.76
	5	7.387	499.5	0.680	1150	99.07

II.3.2 Isotherme d'adsorption

Les valeurs du taux de recouvrement Θ sont représentés graphiquement selon l'isotherme d'adsorption de Langmuir. La courbe C_{inh} / Θ en fonction de la concentration en inhibiteur est linéaire, cela montre que l'adsorption des inhibiteurs III et IV sur la surface de l'acier NC35 en milieu H₂SO₄ 0.5M suit bien l'isotherme d'adsorption de Langmuir **figure II.34.**

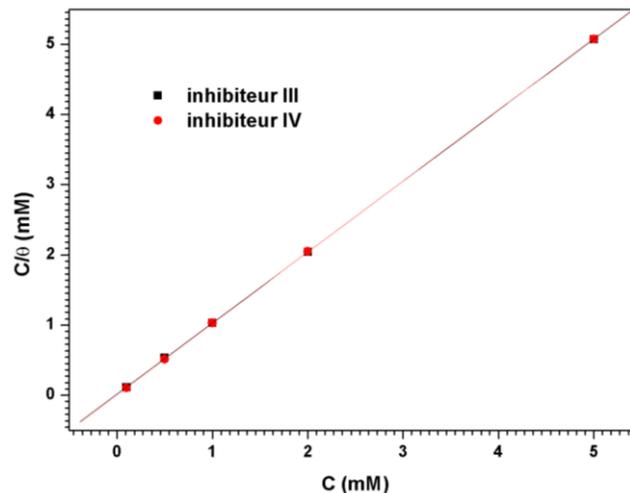


Figure II.34. Isothermes d'adsorption de Langmuir de l'acier NC35 dans H₂SO₄ 0.5 M en présence des inhibiteurs III et IV (obtenues à partir des courbes de polarisation) à 25 °C.

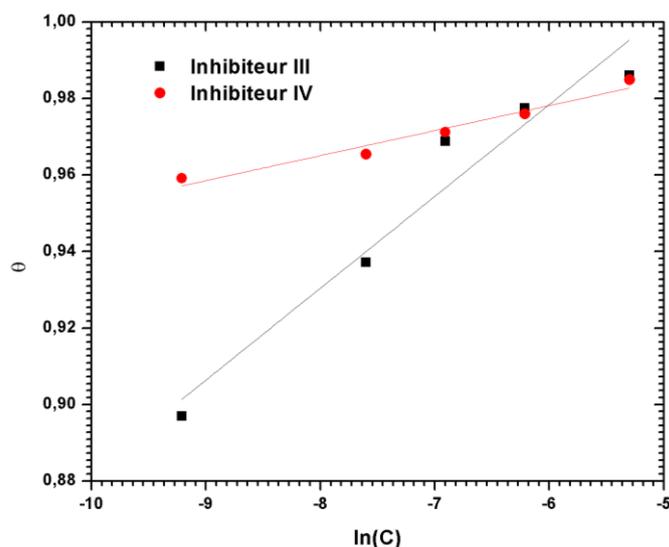


Figure II.35. Isothermes d'adsorption de Tamkin de l'acier NC35 dans H₂SO₄ 0.5 M en présence des inhibiteurs III et IV (obtenues à partir des courbes de polarisation) à 25 °C.

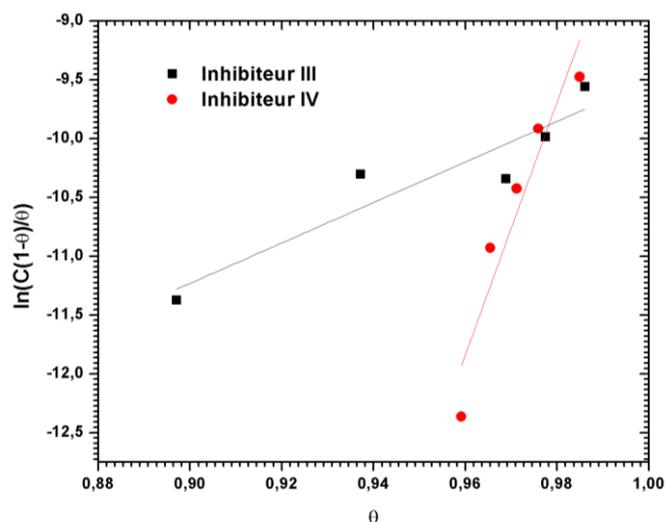


Figure II.36. Isothermes d'adsorption de Frankin de l'acier NC35 dans H₂SO₄ 0.5 M en présence des inhibiteurs III et IV (obtenues à partir des courbes de polarisation) à 25 °C.

Les valeurs de ΔG_{ads}^0 calculées pour les deux inhibiteurs III et IV sont respectivement -36.644 et -38.078 kJ/mol. Ces valeurs sont proches de -40 kJ/mol ceci implique que les deux types d'interaction sont chemisorption et/ou physisorption.

II.3.3. Effet de la température sur l'action inhibitrice des produits étudiés

Les figures II.37, II.38 et II.39 représentent les courbes de Tafel pour les inhibiteurs III et IV à une concentration de 1mM en présence de H₂SO₄ 0.5 M et à différentes température (25- 55°C).

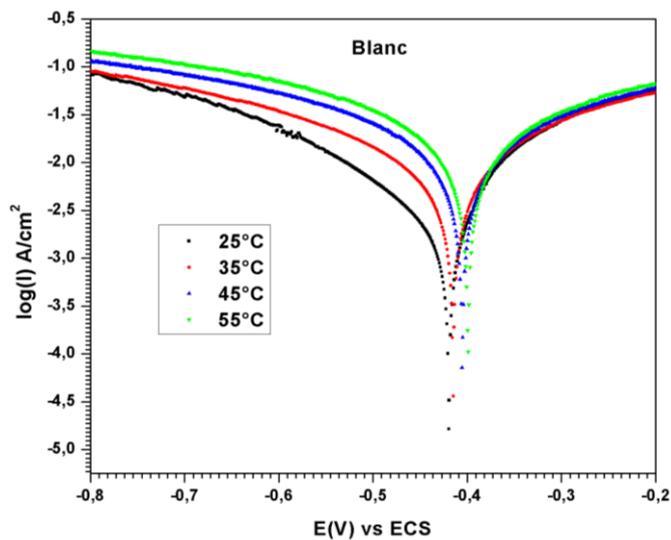


Figure II.37. courbes de polarisation obtenues pour l'acier NC35 en milieu H₂SO₄ 0.5 M à différentes températures.

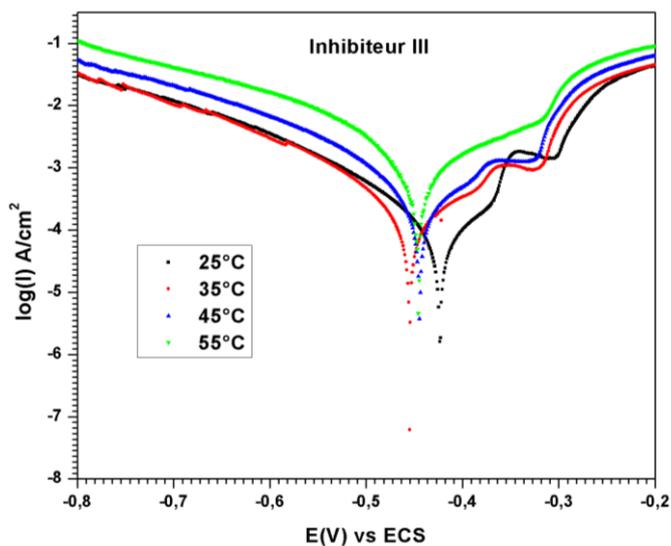


Figure II.38. Courbes de polarisation obtenus pour l'acier NC35 dans une solution de H₂SO₄ 0.5 M en présence de l'inhibiteur III à une concentration de 1 mM à différentes températures.

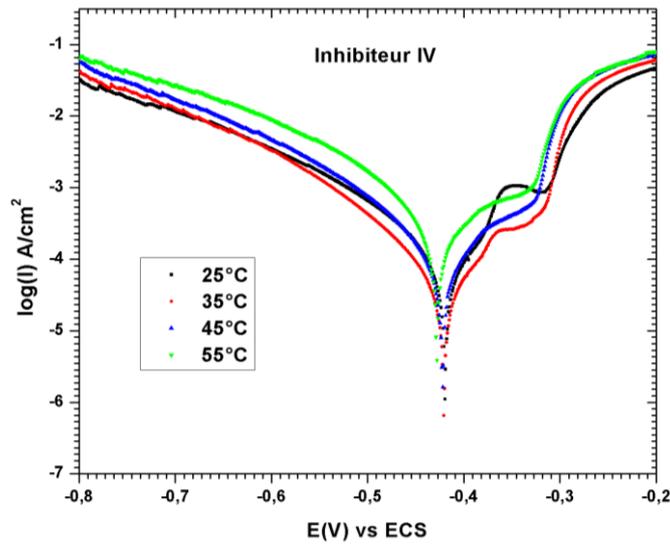


Figure II.39. Courbes de polarisation obtenus pour l'acier NC35 dans une solution H_2SO_4 0.5 M en présence de l'inhibiteur IV à une concentration de 1 mM à différentes températures.

Les valeurs de la densité de courant (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}) et l'efficacité inhibitrice, de l'acier NC35 obtenues en milieu H_2SO_4 0.5 M et en présence des deux inhibiteurs III et IV sont données dans le tableau II.9.

Tableau II.9: Influence de la température sur les paramètres électrochimiques de l'acier NC35 dans une solution H_2SO_4 0.5M en absence et en présence des inhibiteur III et IV à une concentration de 1 mM.

	T (°K)	E_{corr} (mV)	I_{corr} ($\mu A.cm^{-2}$)	EI %	R^2	Ea
Blanc	25	-419	5070	-		
	35	-415	18400	-	0.99356	107.57
	45	-405	63200	-		
	55	-399	279000	-		
Inhibiteur III	25	-411	158	96.55		
	35	-455	315	98.28		
	45	-444	769	98.50	0.99301	60.28
	55	-446	1390	99.50		
Inhibiteur IV	25	-419	146	97.12		
	35	-421	277	99.03		
	45	-422	663	99.58	0.99130	62.11
	55	-428	1400	99.49		

D'une manière générale, les valeurs de I_{corr} augmentent avec la température, que l'on soit ou non en présence d'inhibiteur. L'évolution des courants de corrosion dans la solution corrosive seule, présente une croissance régulière confirmant une dissolution métallique croissante.

L'efficacité inhibitrice augmente avec la température dans tout le domaine étudié. Ce comportement est rapporté comme étant caractéristique d'un phénomène de chimisorption de l'inhibiteur à la surface du métal. L'efficacité inhibitrice atteint la valeur maximale à la température la plus élevée, ceci suggère qu'à ces températures la vitesse de formation du film chimisorbé augmente plus vite que sa vitesse de désorption [86].

Le potentiel de corrosion de l'acier NC35 en solution corrosive seule se déplace vers des valeurs plus nobles avec l'accroissement de la température de (25 à 55°C), mais l'addition des inhibiteurs déplacent le potentiel vers les valeurs moins nobles.

La **figure II.40** illustre la variation du logarithme de la densité de courant de corrosion en fonction de l'inverse de la température absolue. La variation de $\ln I_{\text{corr}} = f(1/T)$ donne une droite pour les différentes concentrations en présence et en absence de l'inhibiteur. Cette relation permet donc de calculer l'énergies d'activation. On constate que l'énergie d'activation E_a diminue pour les deux inhibiteurs III et IV par rapport au témoin, Cette diminution peut être attribuée à la chimisorption de ces inhibiteurs sur la surface de l'acier NC35.

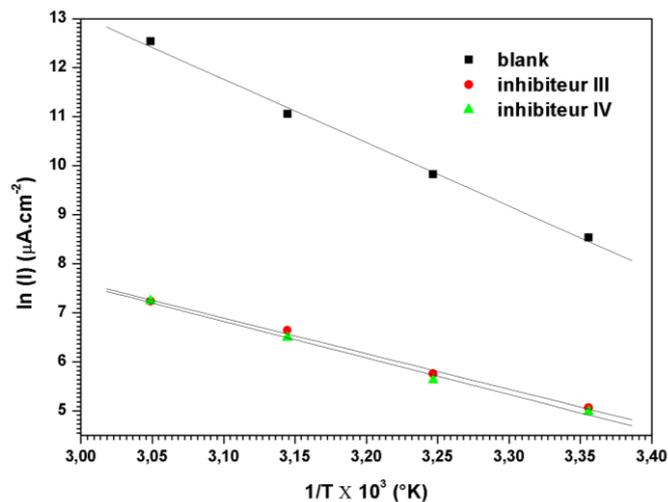


Figure II.40. La variation de $\ln(I_{\text{corr}})$ en fonction de l'inverse de la température pour l'acier NC35 en milieu H_2SO_4 0.5 M pour les inhibiteurs III et IV, à une concentration de 1mM.

II.4. Comparaison entre différents types d'acier.

A la fin et après les résultats obtenus en comparant le comportement de ces types d'acier en milieu acide sulfurique à partir de la concentration et de la température.

Potentiel de corrosion : la **figure II.41** représente la variation de potentiel de corrosion en fonction du temps pour trois types d'acier (E24, XC38, NC35) dans une solution H_2SO_4 0.5 M. Il apparaît clairement que le potentiel de corrosion de NC35 est le plus noble par rapport aux E24 et XC38. Cela peut être est dû à la structure métallique contenant le Chrome et le nickel.

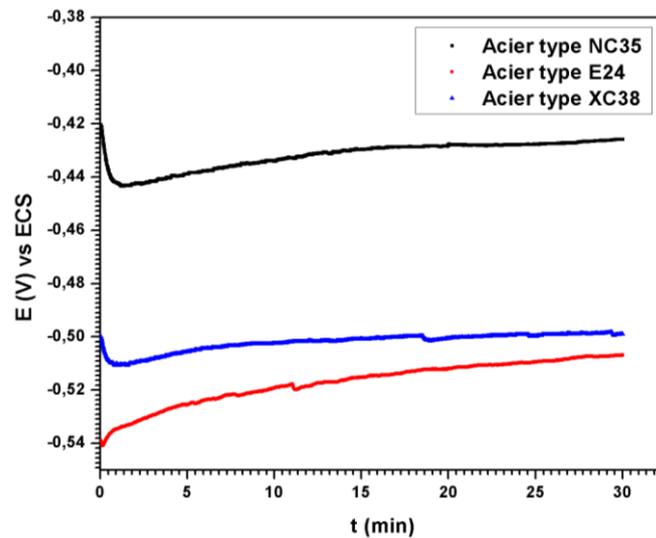


Figure II.41. La variation de potentiel libre en fonction de temps pour les trois types d'acier.

La densité de courant : La figure II.42 présente les valeurs de densités de courant en milieu H_2SO_4 0.5 M sans et avec les inhibiteur III et IV pour les trois alliages étudiés.

Nous observons également que les densités de courants des deux types d'acier E24 et XC38 sont plus faibles que celle de l'acier NC35.

Mais en ajoutant l'inhibiteur, nous notons que la valeur du courant de corrosion est presque la même pour tous les types d'acier

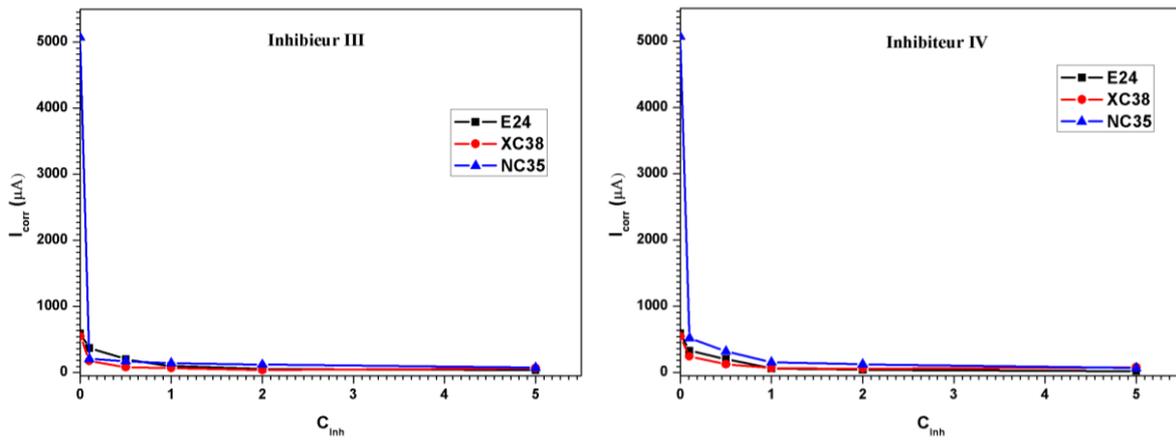


Figure II. 42. La variation de la densité de courant avec différentes concentrations des inhibiteurs III et IV pour les trois types d'acier

La résistance de transfère de charge : Les courbes (figure II.43) montrent que la résistance de transfère de charge de l'acier NC35 varié avec la concentration des inhibiteurs III et IV plus significativement que les deux types d'acier (E24 et XC38).

Notez que la valeur de la résistance de polarisation dans un milieu acide seul est plus faible pour le type d'acier NC35 par rapport aux autres types. Cependant, Lorsque les inhibiteur III et IV sont ajoutés, sa valeur est augmentée significativement à approximativement égale à la valeur de XC38. Alors que la valeur de la résistance de polarisation pour le type d'acier reste élevée pour d'autres types.

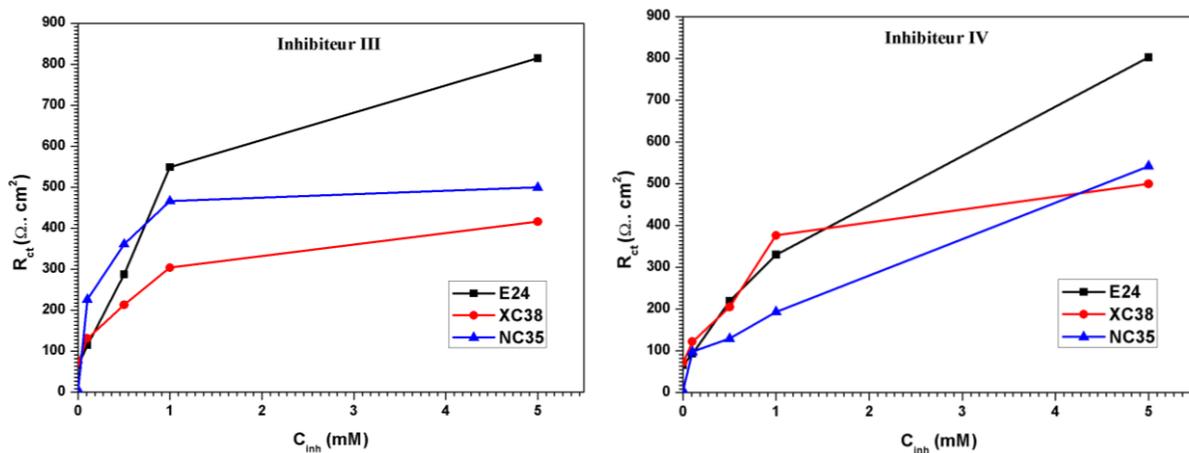


Figure II.43. La variation de la résistance de transfère de charge avec différentes concentrations des inhibiteurs III et IV pour les trois types d'acier.

La capacité inhibitrice

La capacité de la couche de l'acide seul est faible pour le type d'acier E24 par rapport aux autres types. Lors de l'ajout des inhibiteurs, on remarque qu'il diminue pour les deux types d'acier, alors que le type NC35 diminue puis commence à augmenter.

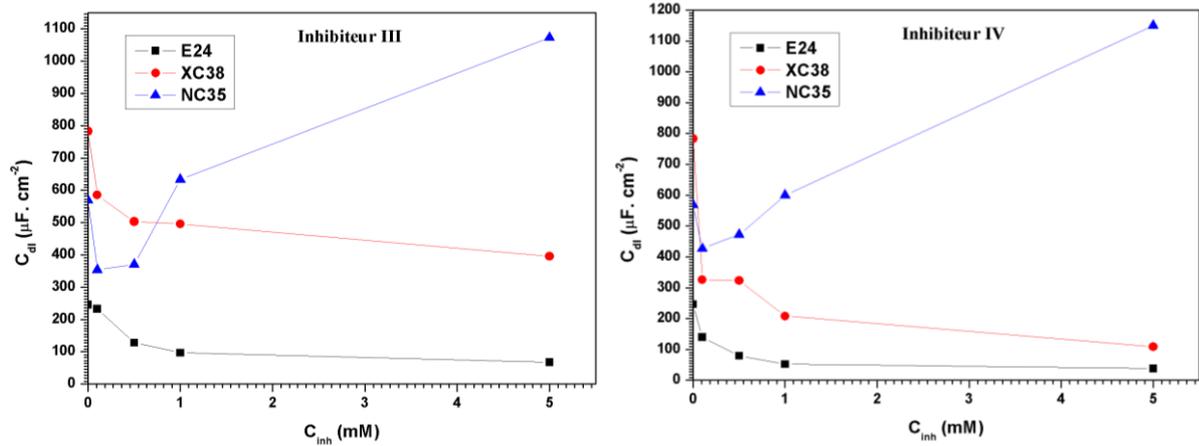


Figure II.44. La variation de la capacité de la couche avec différentes concentrations des inhibiteurs III et IV pour les trois types d'acier.

L'efficacité inhibitrice : les figures ci-dessus représentent les efficacités inhibitrices calculées à partir de la densité de courant. Nous remarquons que tous les inhibiteurs possèdent de bonnes propriétés inhibitrices pour les trois types d'acier étudiés, surtout l'acier NC35 qui à la meilleure par rapport aux autres types d'acier. Nous pouvons donc classer les trois types d'acier dans l'ordre croissant de leurs efficacités inhibitrices en présence des inhibiteurs III et IV comme suit :

$$XC38 > E24 > NC35$$

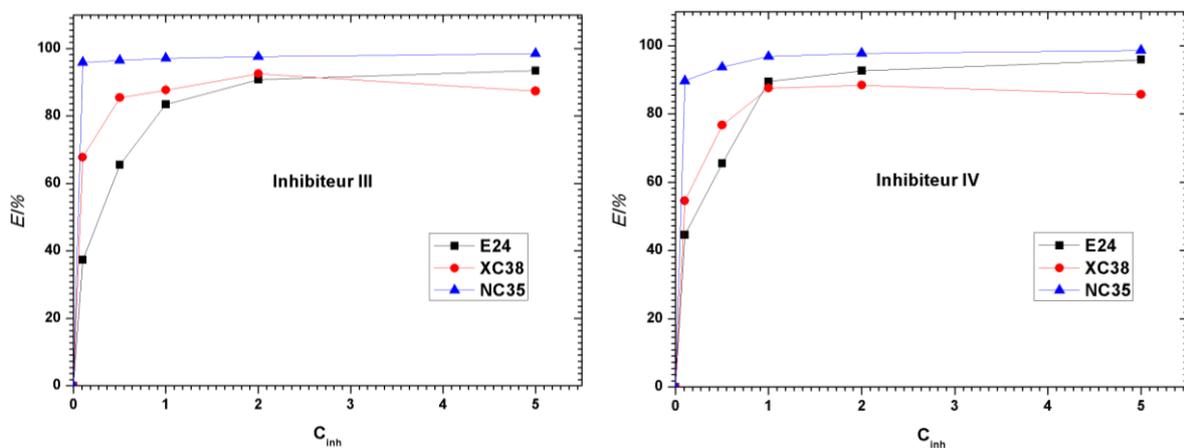


Figure II.45. La variation de l'efficacité inhibitrice avec différentes concentrations des inhibiteurs III et IV pour les trois types d'acier.

L'effet de la température

Nous avons étudié l'effet de la température et nous avons constaté que la température influe sur le potentiel de corrosion en déplaçant vers les valeurs anodiques pour les trois types d'acier.

En présence des inhibiteurs III et IV chaque type d'acier a un comportement spécifique.

Pour l'acier NC35, l'augmentation de la température déplace les potentiels de corrosion vers les valeurs cathodiques, contrairement à l'acier XC38 qui maintient le potentiel à des valeurs constantes.

En revanche, le troisième type E24, déplace le potentiel de corrosion vers les valeurs nobles.

L'efficacité de l'inhibiteur en milieu acide augmente avec la température pour les trois types d'acier.

La diminution de l'énergie d'activation montre que les liaisons formées sont de type chimique.

L'étude d'adsorption sur la surface indique que les différents types d'acier suivent le modèle de Langmuir.

Les valeurs de l'énergie libre calculée pour les trois types d'acier est proche de 40 KJ/mole, ce qui indique que l'inhibiteur s'adsorbe à la surface par des liaisons chimique et/ou physique.

Référence

- [1] X. H. Li, Mu G. N., *Appl. Surf. Sci.*, 252 (2005).
- [2] A. Benyaich, M. Roch, J. Pagetti, M. Troquet, *Matériaux et Techniques*, 76 (1988) 36.
- [3] X. Li et al. / *Materials Chemistry and Physics*, 129 (2011) 696.
- [4] R. Yıldız et al. / *Corrosion Science*, 82 (2014) 125.
- [5] M.A. Hegazy / *Journal of Molecular Liquids*, 208 (2015) 227.
- [6] S. Deng et al. / *Corrosion Science*, 52 (2010) 3840.
- [7] S.V. Ramesh, A.V. Adhikari / *Materials Chemistry and Physics*, 115 (2009) 618.
- [8] F. Bentiss, M. Bouanis, B. Mernari, M. Taisnel, M. Lagrenée, *J. Appl. Electrochem*, 32 (2002) 671.
- [9] K.E. Heusler, G.H. Cartledge, *J. Electrochem. Soc.*, 108 (1961) 732.
- [10] M. Bartos, N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.*, 139 (1992) 3428.
- [11] E. Bayol, K. Kayakırlmaz, M. Erbil, *Mater. Chem. Phys.*, 104 (2007) 74.
- [12] B. El Mehdi, B. Mernari, M. Traisnel, F. Bentiss, M. Lagrenée, *Mater. Chem. Phys.*, 77 (2002) 489.
- [13] Y. Feng, K.S. Siow, W.K. Teo, A.K. Hsieh, *Corros. Sci.*, 41 (1999) 829.
- [14] W.J. Lorentz, F. Mansfeld, *Corros. Sci.*, 31 (1986) 467.
- [15] K. Benchekroun, F. Dalard, J.-J. Rameau, *New J. Chem.*, 26 (2002) 946.
- [16] A. Popova, E. Soklova, S. Raicheva, M. Christov, *Corros. Sci.*, 45(2003)33.
- [17] S. Kshama Shetty and A. Nityananda Shetty, *Canadian Chemical Transactions*, 3.1 (2015) 41.
- [18] A. Popova et al. / *Corrosion Science*, 49 (2007) 3276.
- [19] Q.B. Zhang, Y.X. Hua *Electrochimica Acta*, 54 (2009) 1881.
- [20] I-P. Mourya et al. / *Corrosion Science*, 95 (2015) 71.
- [21] A. Chetouani, B. Hammouti, T. Benhadda, M. Daoudi, *Appl. Surf. Sci.*, 249 (2005) 375.
- [22] O. Radovico, *Proc. 7th European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Ann. Univ. Ferrara, Italy, (1990) 330.
- [23] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, M. Christov, *Corros. Sci.*, 45(2003) 33.
- [24] L.O. Riggs Jr., T.J. Hund, *corrosion*, 23(1967) 252
- [25] G.M. Schmid, H.J. Huang. *Corros. Sci.*, 20 (1980) 1041.
- [26] S. Martinez, I. Stern, *Appl. Surf. Sci.*, 199 (2002) 83.
- [27] S. Bilgiç, N. çaliskan, *Appl. Surf. Sci.*, 125 (1999) 107
- [28] M.A. Quraishi, R. Sarddar, *Mater. Chem. Phys.*, 78 (2003) 425.

- [29] A. Stoyanova, G. Petkova, S.D. Peyerimhoff, *Chem. Phys.* 279 (2002) 1.
- [30] N.O. Obi-Egbedi, K. E. Eessien, I.B. Obot, E.E. Ebenso, *Int. J. Electrochem. Sc*, 6 (2011) 913.
- [31] M. Ozcan, I. Dehri, M. Erbil, *Appl.Surf. Sci*, 236 (2004) 155.
- [32] M.A. Amin, M.A. Ahmed, H.A. Arida, F. Kandemirli, M. Saracoglu, T. Arslan, M.A. Basaran, *Corros. Sci*, 53 (2011) 1895.
- [33] A.U. Ezeoke, O.G. Adeyemi, O.A. Akerele, N.O. Obi-Egbedi, *Int. J. Electrochem. Sc*, 7 (2012) 534.
- [34] C. Oğretir, G. Bereket, *J.Mol. Struct*, 488 (1999) 223.
- [35] S.G. Zhang, W. Lei, M.Z. Xia, F.Y. Wang, *J.Mol. Struct*, 732 (1999) 175.
- [36] K. Fukui, T. Yonezawa, H. Shingu. *J. Chem. Phys*, 20 (1952) 722.
- [37] H. Tian, W. Li, K. Cao, B. Hou. *Corros. Sci*, 73 (2013) 281.
- [38] W. Li, L. Hu, S. Zhang, B. Hou. *Corros. Sci*, 53 (2011) 735.
- [39] N. Khalil. *Electrochim.Acta*, 48 (2003) 2635.
- [40] K. Sayin, D. Karakas. *Corros. Sci*, 77 (2013) 37.
- [41] S. Martinez, I. stagljar. *J. Mol. Struct*, 640 (2003) 167.
- [42] M. Sudheer, A. Quraishi. *Corros. Sci*, 70 (2013) 161.
- [43] I. Lukovits, E. Kalaman, F. Zucchi. *Corros. Sci*, 57 (2001) 3.
- [44] D.K. Yadav, B. Maiti, M.A. Quraishi. *Corros. Sci*, 52 (2010) 3586.
- [45] S. Martinez. *Mater. Chem. Phys*, 77 (2002) 97.
- [46] F. Zhang, Y. Tang, Z. Cao, W. Jing, Z. Wu, Y.Chen. *Corros. Sci*, 61 (2012) 1.
- [47] A. Rochdi, O. Kassou, N. Dkhireche, R. Tourir, M. El Bakri, M. Ebn Touhami, M. Sfairra, B. Mernari, B. Hammouti. *Corros. Sci*, 80 (2012) 442.
- [48] J.Hong, K. Zhen-peng, L. Yan, *Corros. Sci*, 50 (2008) 865.
- [49] G. Gao, C. Liang. *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 4554.
- [50] D.Q. Zhang, L. W. Gao, G. D. Zhou. *Corros. Sci*, 46 (2008) 3031.
- [51] Y. Feng, S. chen, Q. Guo, Y. Zhang. *J. Electroanal. Chem*, 602 (2007) 115.
- [52] F. Bentiss, B. Mernari, N. Chaibi, M. Traisnel, H. Vezin, M. Larenee. *Corros. Sci*, 4 (2002) 2271.
- [53] M.S. Masoud, M.K. Awed, M.A.T. El-Tahawy, *Corros. Sci*, 52 (2008) 2387.
- [54] M. Quraishi, R. Sardar, *Mater. Chem. Phys*. 78 (2003) 425–431.
- [55] M. Ozcan, F. Karadag, I. Dehri, *Acta Physico-Chimica Sinica* 24 (8) (2008) 1387-1392.
- [56] M. Sahin, G. Gece, E. Karei, S. Bilgic, *J. Appl. Electrochem*. 38 (2008) 809-815.

[57] R. Parr, P. Chattaraj, J. Am. Chem. Soc. 113 (1991) 1854–1855.

[58] I.B. Obot, Z. Gasem, Corros. Sci. 83 (2014) 359–366.

[59] K. Ramya, R. Mohan, A. Joseph, J. Taiwan. Inst. Chem. 45 (2014) 3021–3032.

[60] H. Zhao, X. Zhang, J.Lin, H. Hud, L.Qianshu, Corros. Sci. 83 (2014) 261–271.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'ensemble des travaux présentés dans ce mémoire s'articule autour de trois étapes consécutives:

La première étape décrit la synthèse des composés organiques azotés destinés essentiellement à l'inhibition de la corrosion des métaux, en particulier, l'acier en milieu acide. Les composés organiques auxquels nous nous sommes intéressés peuvent être regroupés en deux familles, à savoir imidazolium et quinolenium, nous avons mis au point une synthèse rapide qui permet d'obtenir de grande pureté avec des rendements supérieurs.

La deuxième étape consiste à l'étude physicochimique de composés organiques azotes comme inhibiteurs de corrosion de l'acier doux en milieu acide. par des méthodes gravimétriques, et les courbes de polarisation (courbes de Tafel) et par méthode SIE.

L'efficacité inhibitrice des composés imidazolium augmente en fonction de la concentration de l'inhibiteur. Ces inhibiteurs sont efficace en milieu acide sulfurique 0.5 M. le pouvoir inhibiteurs des composés imidazolium dépend de la température dans la gamme étudiée 25°C-55°C.

Ces deux composés ont montré leurs efficacité inhibitrice contre la corrosion de l'acier en milieu acide. L'évaluation du pouvoir inhibiteur a révélé que l'iodure de (1-méthyl-1*H*-benzimidazole-2-yl) méthanol est l'inhibiteur le plus efficace (78.81% pour une concentration de 5 mM). L'adsorption de ces inhibiteurs en milieu acide suit l'isotherme de Langmuir. Les données thermodynamiques du processus d'adsorption (ΔG) ont été calculés à partir de l'isotherme d'adsorption.

Les composés quinolinium sont d'excellent inhibiteurs pour tous les aciers étudiés en milieu acide sulfurique, et en particulier l'acier NC35. les composés quinolinium agissent par adsorption à la surface de l'acier, cette adsorption suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir. les valeurs de ΔG_{ads}° calculées, indiquent que ces composés sont chimisorbés et/ou physisorption sur la surface métallique.

Experimental Evaluation of Quinolinium and Isoquinolinium Derivatives as Corrosion Inhibitors of Mild Steel in 0.5 M H₂SO₄ Solution¹

Said Mohamed Elhadi*, Mezhoud Bilel, Bouraiou Abdelmalek, and Chibani Aissa

Equipe de corrosion et environnement, Unité de Recherche de CHimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale, CHEMS, Université des frères Mentouri, 25000 Algérie

*e-mail: said.mohamed1000@gmail.com

Received July 9, 2015

Abstract—The 1-methylquinolinium iodide (I) Qui⁺, I⁻ and 2-methylisoquinolinium iodide *iso*Qui⁺, I⁻ were investigated as a corrosion inhibitors for mild steel in sulfuric acid using electrochemical impedance spectroscopy and potentiodynamic polarization techniques. The results indicated that the corrosion inhibition efficiency and extent of surface coverage were increased with increase in inhibitors concentrations. Polarization curves revealed that both inhibitors acted as a mixed-type inhibitor. The thermodynamic parameters were evaluated for corrosion inhibition process. The adsorption of both inhibitors on mild steel surface obeyed Langmuir adsorption isotherm.

DOI: 10.1134/S2070205116040092

1. INTRODUCTION

The prevention of metals from corrosion phenomena is challenging task for material science and must be accomplished with inorganic or organic inhibitors [1–3]. The organic compounds are considered to be the most effective corrosion inhibitors on steel in acid media [4–7]. The efficiency of an inhibitor depends on the number of adsorption active centers, the charge density, molecule size and the projected area of the inhibitor on the metallic surface [8].

Among the alternative corrosion inhibitors, heterocyclic compounds, especially those containing N atoms, such as indole derivatives [9], benzimidazole derivatives [10], pyrazole derivatives [11], and quinoline derivatives [12], have been reported as effective inhibitors of mild steel corrosion in acidic media.

In the other hand, it has been reported that ionic salts, with positively charged N⁺, are important corrosion inhibitors in hydrochloric and sulfuric acid. The effect of concentrations, functional groups and halide ions on the corrosion of iron and steel has been studied extensively. The synergistic effect between the organic cations and the halide anions is considered to be an important factor in inhibiting action on metal corrosion [13, 14].

From a chemical point of view, quinolinium and isoquinolinium derivatives can be considered as ionic nitrogen-heterocyclic salts. So, it has therefore been

considered of interest to investigate the inhibitory effect of these compounds on metal corrosion.

The present study is, therefore, carried out to evaluate the inhibition action of ionic compounds containing a quinoline and isoquinoline unit in sulfuric acid using potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy techniques.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Preparation of Solutions

The aggressive solutions of 0.5 M H₂SO₄ was prepared by dilution of Analytical Grad 96% with distilled water. The concentrations range of the inhibitors employed were 0.1, 0.5, 1, 2, 5 mM.

2.2. Inhibitors

The 1-methylquinolinium iodide (I) and 2-methylisoquinolinium iodide (II) were synthesized, respectively, by treating 1 equivalent of quinoline and isoquinoline with 1.5–3 equivalents of methyl iodide according to published literature [15, 16]. The spectroscopic analysis of (I) and (II) confirmed their respective structural assignments (Fig. 1).

2.3. Mild Steel Specimen

For galvanostatic and potentiodynamic polarization measurements were performed using a working

¹ The article is published in the original.

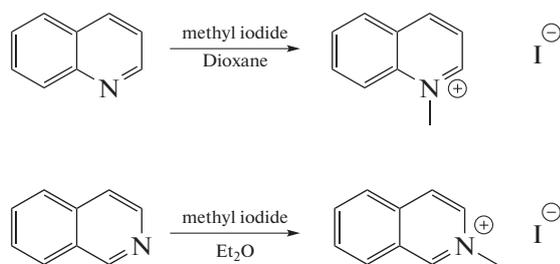


Fig. 1. Synthesis of inhibitors (I) and (II).

electrode prepared from a sheet of mild steel (E24), having the composition C = 0.25%, Mn = 1.5%, S = 0.035%, P = 0.04%, Si = 0.18% and remainder Fe. The working electrode was in the form of cylindrical rod and was embedded with epoxy steel resin to offer an exposed surface area of 0.78 cm².

Before measurement, the working electrode was polished with different emery paper, from a coarse grade 120 and proceeding in steps to fine grade 2000, degreased with ethanol, rinsed several times with distilled water, dried and then introduced into the test solution.

The freshly polished electrode was immersed in test solution at natural potential for 30 min until a steady state was reached.

The electrochemical measurements were carried out in a conventional three-electrode cylindrical glass cell. A saturated calomel electrode (SCE) and a platinum electrode were used as reference and auxiliary electrode, respectively. Polarization and impedance measurements were performed using a potentiostat/galvanostat/ZRA "GAMRY-Reference 3000". The polarization measurements were performed using a scan rate of 1 mV s⁻¹ in the potential range of -800 to -200 mV. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were performed at open circuit potential (E_{corr})

over a frequency range of 10 kHz–10 mHz with a 10 mV peak-to-peak amplitude using the AC signal.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Polarization Measurements

The anodic and cathodic polarization behavior of mild steel in the presence and absence of inhibitor (I) and inhibitor (II) in 0.5 M H₂SO₄ at 298K (immersion time is 30 min) is shown in Fig. 2. Various corrosion parameters such as corrosion current density (I_{corr}), corrosion potential (E_{corr}), Tafel slopes (ba and bc) and inhibition efficiency ($IE\%$) are given in Table 1. The inhibition efficiency was determined from the eq. (1):

$$IE(\%) = \frac{I_{\text{corr}(0)} - I_{\text{corr}(\text{inh})}}{I_{\text{corr}(0)}} \times 100. \quad (1)$$

$I_{\text{corr}(0)}$ and $I_{\text{corr}(\text{inh})}$ are the corrosion current density with and without inhibitor, respectively, determined by extrapolation of anodic and cathodic Tafel lines to the corrosion potential.

Table 1 shows that I_{corr} values decreased with increase in the concentrations of inhibitors and least I_{corr} was obtained at 5 mM of the inhibitors (I) and (II). Consequently, the inhibition efficiency increased with increasing inhibitor concentration. This result could be ascribed to the augmentation of inhibitor adsorption over the corroded surface as the concentration increases [17].

In other hand, according to the polarization curves (Fig. 2), increase in concentration of the inhibitors I or II promoted a decrease in both the anodic and cathodic current densities with a slight shift of E_{corr} in the anodic direction. These results show that addition of both inhibitors in the corrosive solution slowed the cathodic evolution of hydrogen and reduced the anodic dissolution of mild steel [18, 19]. As a result, the studied inhibitors (I) and (II) influenced both

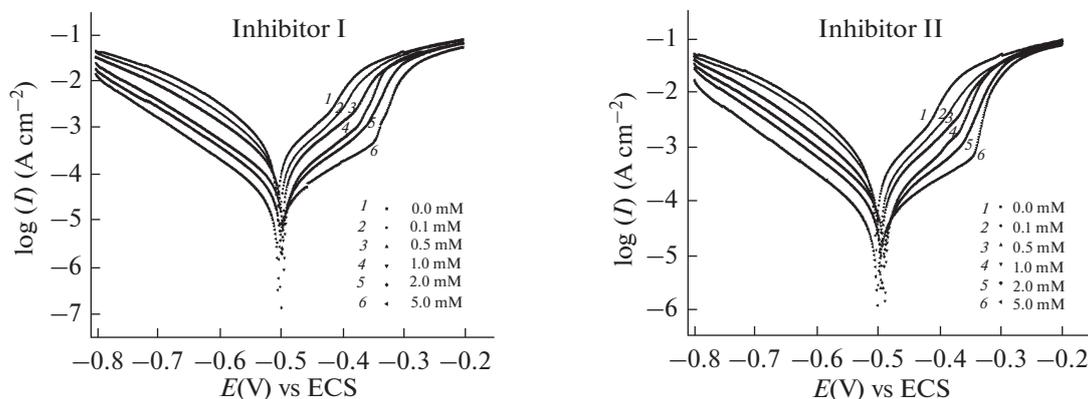


Fig. 2. Potentiodynamic polarization curves for mild steel in 0.5 M H₂SO₄ containing different concentrations of inhibitor (I) and inhibitor (II).

Table 1. Electrochemical parameters of steel at various concentrations of inhibitors I and II studied in 0.5 M H₂SO₄ at 298K

	C _{inh} (mM)	E _{corr} (mV)	I _{corr} (μA cm ⁻²)	β _a (mV dec ⁻¹)	β _c (mV dec ⁻¹)	IE%
Blank	0	-503	594	128.2	143.9	—
Inhibitor I	0.1	-499	329	115.2	133.5	44.61
	0.5	-495	205	106.2	130	65.48
	1	-493	62.4	83.4	115.3	89.49
	2	-497	43.4	88.7	113	92.69
	5	-503	24.2	103.7	106.8	95.92
Inhibitor II	0.1	-497	372	121.2	138.1	37.37
	0.5	-496	205	106	130	65.48
	1	-488	98.2	91.1	122.5	83.46
	2	-493	55	89.5	113.7	90.74
	5	-502	38.9	115.1	118.2	93.45

cathodic and anodic processes and can be classified as mixed inhibitors.

An assessment of Table 1 shows that I_{corr} values decreased with increase in the concentrations of inhibitors (I) and (II), which suggests the formation of a protective film on the mild steel surface during electrochemical process as the concentration increases [17]. As can be seen from Table 1, the inhibition efficiency values obtained by potentiodynamic polarization measurements show that both inhibitors present the same inhibition efficiency.

Also with the addition of inhibitors both β_a and β_c values decreased with respect to blank. This decrease in the anodic and cathodic Tafel slopes indicates that inhibitors slowed the cathodic evolution of hydrogen and reduced the anodic dissolution of mild steel [18, 19] i.e. inhibitors are acting as a mixed type inhibitors.

3.2. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)

Figure 3 shows the Nyquist diagrams for mild steel in 0.5 M H₂SO₄ in the presence and absence of different concentrations of inhibitors I or II. The electrochemical parameters derived from the Nyquist diagram are given in Table 2.

As can be seen from Fig. 3, the Nyquist plot obtained for blank solution consists of a capacitive loop with large diameter at high frequencies. In the other hand, the Nyquist diagrams for inhibitors (I) and (II) in H₂SO₄ contain a capacitive loop at high frequency values. This Nyquist plot does not yield a perfect semicircle as expected from the theory of EIS. The deviation from ideal semicircles generally attributed to the frequency dispersion as well as to the inhomogeneities of surface and mass transport resistance [20–22].

Clearly, the capacitive loops in the presence of both inhibitors are larger than that in the absence of inhib-

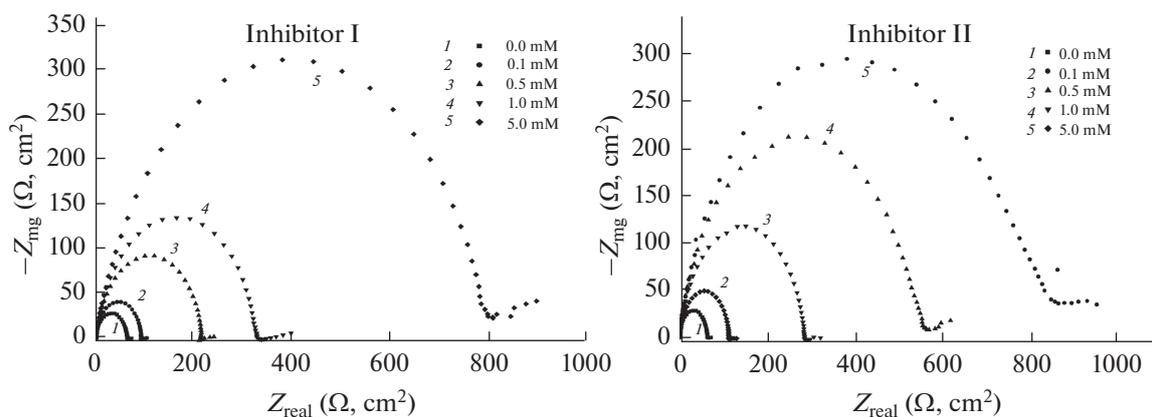


Fig. 3. Nyquist diagrams for mild steel in 0.5 M H₂SO₄ in the presence and absence of different concentrations of inhibitors I and II at 298K.

Table 2. Impedance measurements and inhibition efficiency for mild steel in 0.5 M H₂SO₄ at various concentrations of inhibitors I and II at 298K

	C _{inh} (mM)	R _s (Ω cm ²)	R _{ct} (Ω cm ²)	α	Y ₀ (S ⁿ cm ⁻² Ω ⁻ⁿ)	C _{dl} (μF cm ⁻²)	EI %
Blank	0	2.124	65.85	0.9001	372.6	246	—
Inhibitor I	0.1	2.302	93.84	0.9057	335.0	233	29.82
	0.5	2.125	219.2	0.8808	197.0	128	69.95
	1	1.621	330.0	0.8704	152.4	97	80.04
	5	1.615	802.5	0.8325	109.7	67	91.79
	Inhibitor II	0.1	2.046	114.7	0.8928	219.9	140
0.5		2.027	287.6	0.8704	129.4	79	77.10
1		1.769	548.7	0.8493	88.97	52	87.99
5		1.903	814.5	0.8053	75.5	38	91.91

itors (blank solution) and increased more and more with the concentrations of inhibitors. Furthermore, the diameters of the capacitive loops in the presence of inhibitors II are approximately similar to those obtained in the presence of inhibitor (I).

The inhibition efficiency for both inhibitors was calculated using the following eq. (2):

$$IE (\%) = \frac{R_{ct(inh)} - R_{ct(0)}}{R_{ct(inh)}} \times 100. \quad (2)$$

Where $R_{ct(0)}$ and $R_{ct(inh)}$ are charge transfer resistance in the absence and presence of inhibitor respectively.

The R_{ct} that represent the charge-transfer resistance values were calculated as the difference between the high- and low-frequency intersection values [23]. The R_s represent the resistance of solution between mild steel electrode and the reference electrode. Y_0 is a proportionality coefficient, α is a measure of surface irregularity. For whole numbers of $\alpha = 1, 0, -1$, Double-layer capacitance (C_{dl}) values were calculated using the following eq. (3)

$$C_{dl} = (Y_0 R_{ct}^{(1-\alpha)})^{1/\alpha}. \quad (3)$$

Table 2 shows that the R_{ct} increased while C_{dl} values decreased with increasing inhibitor concentration. The increase in R_{ct} value may be caused by formation of protective film on the metal/solution interface. The larger value of C_{dl} without inhibitor (246 μF cm⁻²) may indicate that the steel surface is fully covered with H⁺. However, the decrease in the C_{dl} values can be attributed to the increase in the thickness of the electrical double layer and/or a decrease in the local dielectric constant, indicating that the inhibitors function by adsorption at the metal surface [24–26].

According to the Bode plots of the evaluated inhibitors (Fig. 4), Zmod rises when the concentration of the two evaluated inhibitors increases which indicates a better inhibition performance [27].

The best corrosion inhibition efficiency recorded by EIS was 91.91% using the inhibitor II at the maximum concentration (5 mM). The inhibition efficiency of the inhibitor I at the same concentration was lower (91.79%). EIS study shows the same efficiency trend as found in potentiodynamic polarization.

3.3. Adsorption Isotherms

The adsorption isotherms can give valuable information on the interaction of inhibitor and metal surface. In order to clarify the nature and the strength of adsorption, attempts were made to fit experimental data to various isotherms including Frumkin, Langmuir and Temkin. Plots of C_{inh}/θ against C_{inh} (Fig. 5) give a straight line with a correlation close to 1 for the two inhibitors I and II suggesting that the adsorption of these compounds on the mild steel surface obey Langmuir adsorption isotherm which can be expressed by the following equation [28]:

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K} + C_{inh}. \quad (4)$$

Where C_{inh} is the concentration of inhibitor, θ is the surface coverage, which was determined from Tafel. The values of the adsorptive equilibrium constants (K) can be calculated from intercepts of straight lines C_{inh}/θ axis and the ΔG_{ads}^0 values were calculated using Eq. (5).

$$K = \frac{1}{55.5} \exp\left(\frac{-\Delta G_{ads}^0}{RT}\right). \quad (5)$$

Where R is the universal gas constant, T is the absolute temperature and 55.5 is the concentration of water in solution expressed in mole [29].

The negative values of ΔG_{ads}^0 ensure the spontaneity of adsorption process [30]. Generally, values of ΔG_{ads}^0 up to -20 kJ mol⁻¹ are consistent with the electrostatic interaction between charged metal and inhibitor molecule (physisorption). While the values around -40 kJ mol⁻¹ or higher indicate a chemisorp-

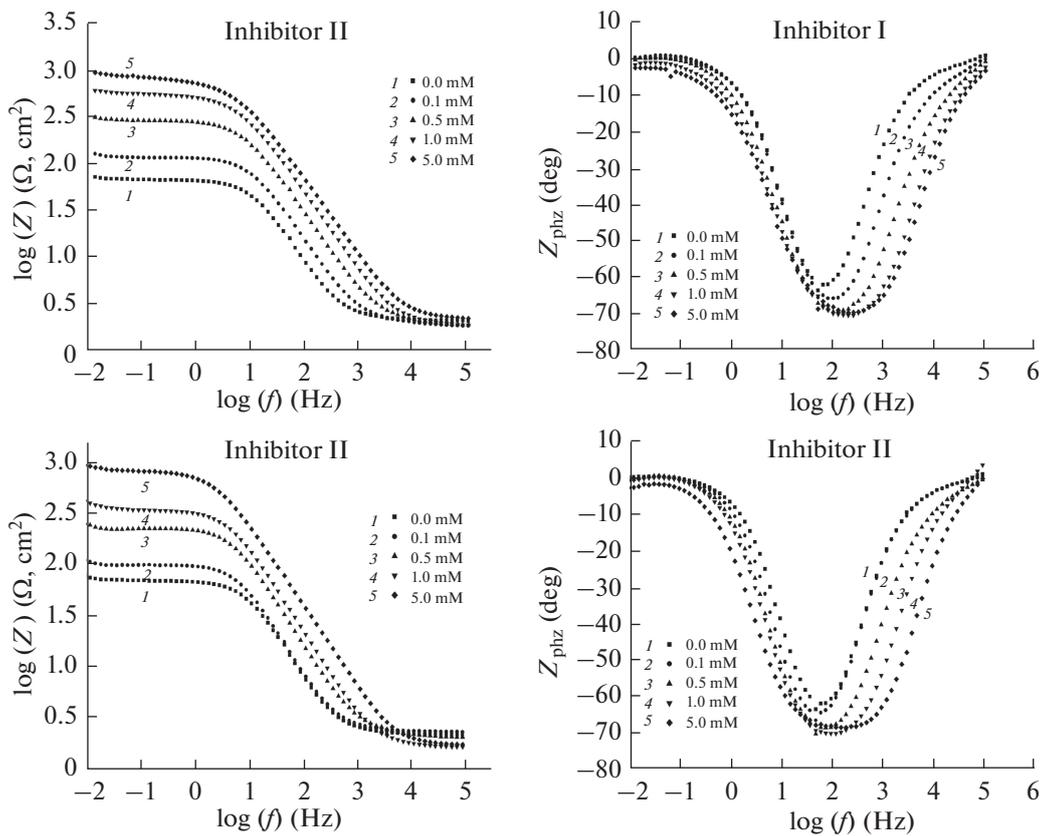
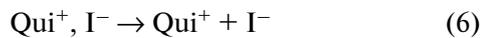


Fig. 4. Bode plots of mild steel in 0.5 M H₂SO₄ without and with inhibitors I and II.

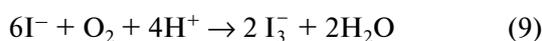
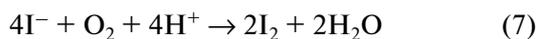
tions which involves sharing or transfer of electrons from inhibitor molecule to metal surface to form a coordinate type of bond [31]. In the present study, the calculated ΔG_{ads}^0 value for inhibitor I is $-31.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ and $-31.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ for inhibitor II. The adsorption of these inhibitors I and II would probably take place via both chemical and/or physical adsorption.

3.5. Explanation for Inhibition

The inhibitors Qui⁺, I⁻ can be ionized in the aqueous acidic solution as following (eq. 6):



Next, iodide ion is oxidized by molecular oxygen dissolved in acid solutions giving 1 equivalent of iodine (eq. 7), which in turn newly form 2 moles of I₃⁻ by reaction of equation 8. The I₃⁻ exhibits a yellow color. The overall reaction of the electrochemical reactions (eqs. 6, 7 and 8) is expressed by equation 9.



The adsorption and inhibition effect of Qui⁺, I₃⁻ in H₂SO₄ solution can be explained as follows:

The I₃⁻ ions are soluble and cloud accumulate gradually and closely to the mild steel/solution interface. Consequently, the mild steel surface will be more negatively charged and favor the adsorption of the cations Qui⁺, through electrostatic interaction with the negative charged metal surface.

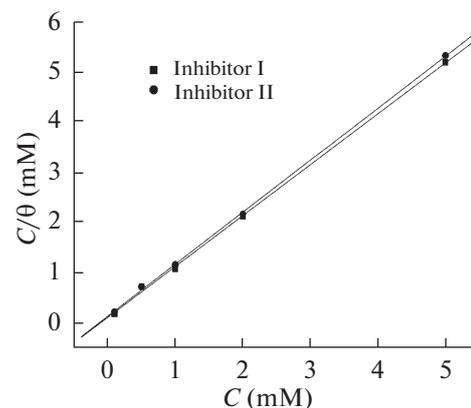


Fig. 5. Langmuir isotherm plots for the adsorption of inhibitors I and II on a mild steel surface.

Similarly, we suggest that the inhibition mechanism of $isoQui^+$, I^- (II) will may be the same.

4. CONCLUSION

1. Corrosion inhibition efficiency of 1-methylquinolinium iodide (I) and 2-methylisoquinolinium iodide (II) increase as the concentration of both inhibitors increase.

2. Potentiostatic polarization data indicated that these compounds influence both cathodic and anodic processes, mixed-type inhibitors.

3. The negative values of standard free energy of adsorption ΔG_{ads}^0 indicate the spontaneous adsorption of the inhibitors on the surface of mild steel. Adsorption of compounds on steel surface obeys Langmuir's isotherm at 298K.

5. The order of the inhibition efficiency of the inhibitors as given by polarization measurements is in good agreement with that obtained from electrochemical impedance measurements.

REFERENCES

- Perez, N., *Electrochemistry and Corrosion Science*, Boston: Kluwer Academic Publ., 2004.
- Traibanelli, G., *Corrosion*, 1991, vol. 47, p. 410.
- Prabhu, R.A., Venkatesha, T.V., Shanbhag, A.V., et al., *Corros. Sci.*, 2008, vol. 50, p. 3356.
- Deng, S., Li, X., and Fu, H., *Corros. Sci.*, 2011, vol. 53, p. 3596.
- Bouklah, M., Ouassini, A., Hammouti, B., and El Idrissi, A., *Appl. Surf. Sci.*, 2005, vol. 250, p. 50.
- Ebenso, E.E., Okafor, P.C., Offiong, O.E., et al., *Bull. Electrochem.*, 2001, vol. 17, p. 259.
- Cao, Z., Tang, Y., Cang, H., et al., *Corros. Sci.*, 2014, vol. 83, p. 292.
- Ebenso, E.E., Okafor, P.C., Offiong, O.E., et al., *Bull. Electrochem.*, 2001, vol. 17, p. 259.
- Moretti, G., Quartarone, G., Tassan, A., and Zingales, A., *Electrochim. Acta*, 1996, vol. 41, p. 1971.
- Wang, L., *Corros. Sci.*, 2001, vol. 43, p. 2281.
- Ouchrif, A., Zegmout, M., Hammouti, B., et al., *Appl. Surf. Sci.*, 2005, vol. 252, p. 339.
- Tang, L.B., Li, X.M., Si, Y.S., et al., *Mater. Chem. Phys.*, 2006, vol. 95, p. 29.
- Fignani, A., Zucchi, F., and Monticelli, C., *Br. Corros. J.*, 1983, vol. 18, p. 19.
- Schweinsberg, D.P. and Ashworth, V., *Corros. Sci.*, 1988, vol. 28, p. 539.
- Chernyshov, I.Yu., Levin, V.V., Dilman, A.D., et al., *Russ. Chem. Bull.*, 2010, vol. 59, p. 2102.
- Carreon, J.R., Mahon, K.P., Jr., and Kelley, S.O., *Org. Lett.*, 2004, vol. 6, p. 517.
- Safak, S., Duran, B., Yurt, A., and Turkoğlu, G., *Corros. Sci.*, 2012, vol. 54, p. 251.
- Finšgar, M., Lesae, A., Kokalj, A., and Milošev, I., *Electrochim. Acta*, 2008, vol. 53, p. 8287.
- Lebrini, M., Lagrenee, M., Traisnel, M., et al., *Appl. Surf. Sci.*, 2007, vol. 253, p. 9267.
- Solmaz, R., *Corros. Sci.*, 2010, vol. 52, p. 3321.
- Ehteshamzadeh, M., Jafari, A., Naderia, E., and Hosseini, M., *Mater. Chem. Phys.*, 2009, vol. 113, p. 986.
- Behpour, M., Ghoreishi, S., Soltani, N., and Salavati-Niasari, M., *Corros. Sci.*, 2009, vol. 51, p. 1073.
- Emregül, K., Düzgün, E., and Atakol, O., *Corros. Sci.*, 2006, vol. 48, p. 3243.
- Prabhu, R.A., Venkatesha, T.V., Shanbhag, A.V., et al., *Corros. Sci.*, 2008, vol. 50, p. 3356.
- Tang, Y., Yang, X., Yang, W., et al., *Corros. Sci.*, 2010, vol. 52, p. 242.
- Goulart, C., Esteves-Souza, A., Martinez-Huitle, C., et al., *Corros. Sci.*, 2013, vol. 67, p. 281.
- Hegazy, M.A., Hasan, A.M., Emara, M.M., et al., *Corros. Sci.*, 2012, vol. 65, p. 67.
- Musa, A.Y., *Corros. Sci.*, 2010, vol. 52, p. 3331.
- Bouklah, M., Hammouti, B., Lagrenee, M., and Bentiss, F., *Corros. Sci.*, 2006, vol. 48, p. 2831.
- Singh, A.K. and Quraishi, M.A., *Corros. Sci.*, 2009, vol. 51, p. 2752.
- Bentiss, F., Lebrini, M., Vezin, H., et al., *Corros. Sci.*, 2009, vol. 51, p. 2165.

SPELL: OK

2-Hydroxymethyl-1,3-dimethyl-1*H*-imidazol-3-ium triiodide

Mohamed El Hadi Said,^a Abdelmalek Bouraiou,^b Sofiane Bouacida,^{a*} Hocine Merazig,^a Ali Belfaitah^b and Aissa Chibani^a

^aUnité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale, CHEMS, Université Constantine1, 25000, Algeria, and ^bLaboratoire des Produits Naturels d'Origine Végétale et de Synthèse, Organique, PHYSYNOR, Université Constantine1, 25000 Constantine, Algeria

Correspondence e-mail: bouacida_sofiane@yahoo.fr

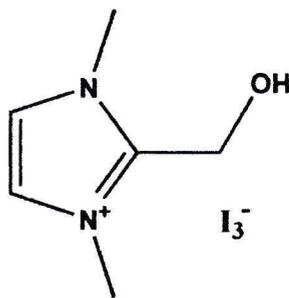
Received 21 July 2013; accepted 22 July 2013

Key indicators: single-crystal X-ray study; $T = 150$ K; mean $\sigma(\text{C}-\text{C}) = 0.005$ Å; R factor = 0.015; wR factor = 0.034; data-to-parameter ratio = 19.8.

The crystal packing of the title salt, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}^+\text{I}_3^-$, can be described as consisting of alternating layers of cations and anions parallel to the (100) plane along the a -axis direction. The components are linked by $\text{O}-\text{H}\cdots\text{I}$, $\text{C}-\text{H}\cdots\text{I}$ and $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ interactions, generating a three-dimensional network. The O atom deviates from the imidazol ring by 0.896 (2) Å.

Related literature

For the importance of heterocyclic compounds and their applications, see: Pandey *et al.* (2009); Nasser (2000). For the biological activity of imidazole and imidazolium derivatives, see: Ucucu *et al.* (2001); Dominianni *et al.* (1989); Ozkay *et al.* (2010). For our previous work on imidazole derivatives, see: Bahnous *et al.* (2012); Zama *et al.* (2013); Chelghoum *et al.* (2011).



Experimental

Crystal data

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}^+\text{I}_3^-$
 $M_r = 507.87$
 Monoclinic, $P2_1/c$
 $a = 7.1647$ (8) Å
 $b = 15.5586$ (19) Å

$c = 11.3201$ (13) Å
 $\beta = 96.026$ (7)°
 $V = 1254.9$ (3) Å³
 $Z = 4$
 Mo $K\alpha$ radiation

$\mu = 7.44$ mm⁻¹
 $T = 150$ K

$0.24 \times 0.03 \times 0.02$ mm

Data collection

Bruker APEXII diffractometer
 Absorption correction: multi-scan
 (SADABS; Sheldrick, 2002)
 $T_{\min} = 0.781$, $T_{\max} = 1.000$

7061 measured reflections
 2222 independent reflections
 2104 reflections with $I > 2\sigma(I)$
 $R_{\text{int}} = 0.022$

Refinement

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.015$
 $wR(F^2) = 0.034$
 $S = 1.15$
 2222 reflections

112 parameters
 H-atom parameters constrained
 $\Delta\rho_{\max} = 0.45$ e Å⁻³
 $\Delta\rho_{\min} = -0.47$ e Å⁻³

Table 1
 Hydrogen-bond geometry (Å, °).

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
O1—H1...I1 ⁱ	0.82	3.03	3.741 (2)	146
C1—H1B...I3 ⁱⁱ	0.97	3.05	3.924 (3)	151
C4—H4...O1 ⁱⁱⁱ	0.93	2.60	3.421 (4)	148

Symmetry codes: (i) $x + 1, y, z$; (ii) $x, -y + \frac{1}{2}, z - \frac{1}{2}$; (iii) $x, -y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$.

Data collection: APEX2 (Bruker, 2006); cell refinement: SMART (Bruker, 2006); data reduction: SMART; program(s) used to solve structure: SIR2002 (Burla *et al.*, 2005); program(s) used to refine structure: SHELXL97 (Sheldrick, 2008); molecular graphics: ORTEP-3 for Windows (Farrugia, 2012) and DIAMOND (Brandenburg & Berndt, 2001); software used to prepare material for publication: WinGX (Farrugia, 2012) and CRYSCAL (T. Roisnel, local program).

We are grateful to all personal of the research squad "Synthèse de molécules à objectif thérapeutique" of PHYSYNOR Laboratory, Université Constantine1, Algeria, for their assistance. Thanks are due to MESRS (Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique - Algérie) for financial support.

Supplementary data and figures for this paper are available from the IUCr electronic archives (Reference: HG5333).

References

- Bahnous, M., Bouraiou, A., Bouacida, S., Roisnel, T. & Belfaitah, A. (2012). *Acta Cryst.* **E68**, o1391.
 Brandenburg, K. & Berndt, M. (2001). *DIAMOND*. Crystal Impact, Bonn, Germany.
 Bruker, (2006). APEX2 and SAINT. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
 Burla, M. C., Caliandro, R., Camalli, M., Carrozzini, B., Cascarano, G. L., De Caro, L., Giacovazzo, C., Polidori, G. & Spagna, R. (2005). *J. Appl. Cryst.* **38**, 381–388.
 Chelghoum, M., Bahnous, M., Bouacida, S., Roisnel, T. & Belfaitah, A. (2011). *Acta Cryst.* **E67**, o1890.
 Dominianni, S. J., Yen, I. & Terence, T. (1989). *J. Med. Chem.* **32**, 2301–2306.
 Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* **45**, 849–854.
 Nasser, A. H. (2000). *Molecules*, **5**, 826–834.
 Ozkay, Y., Isikdag, I., Incesu, Z. & Akalin, G. (2010). *Eur. J. Med. Chem.* **45**, 3320–3328.
 Pandey, S. K., Singh, A. & Nizamuddin, A. S. (2009). *Eur. J. Med. Chem.* **44**, 1188–1197.
 Sheldrick, G. M. (2002). *SADABS*. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.

Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst. A* **64**, 112–122.
Ucucu, U., Karaburun, N. G. & Isikdag, I. (2001). *Il Farmaco*, **56**, 285–290.

Zama, S., Bouraiou, A., Bouacida, S., Roisnel, T. & Belfaitah, A. (2013). *Acta Cryst. E* **69**, o837–o838.

2-Hydroxymethyl-1,3-dimethyl-1*H*-benzimidazol-3-ium iodide

Mohamed El Hadi Said,^a Sofiane Bouacida,^{a*} Hocine Merazig,^a Ali Belfaitah,^b Aissa Chibani^a and Abdelmalek Bouraiou^b

^aUnité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale, CHEMS, Université Constantine 1, 25000, Algeria, and ^bLaboratoire des Produits Naturels d'Origine Végétale et de Synthèse Organique, PHYSYNOR, Université Constantine 1, 25000 Constantine, Algeria

Correspondence e-mail: bouacida_sofiane@yahoo.fr

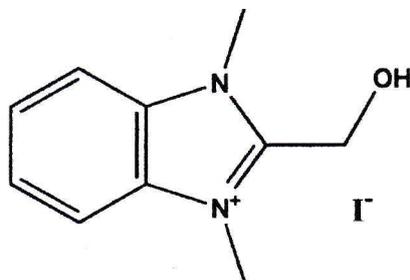
Received 21 July 2013; accepted 8 August 2013

Key indicators: single-crystal X-ray study; $T = 150$ K; mean $\sigma(\text{C}-\text{C}) = 0.004$ Å; R factor = 0.027; wR factor = 0.068; data-to-parameter ratio = 30.5.

In the cation of the title compound, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}^+\text{I}^-$, all non-H atoms, with the exception of the O atom, are essentially coplanar, with a maximum deviation of 0.04 (1) Å. In the crystal, the cations and anions are arranged in layers parallel to (100). The cations are connected to the anions *via* an O—H...I hydrogen bond and there are significant π – π stacking interactions between cation layers, with centroid–centroid distances in the range 3.606 (5)–3.630 (5) Å. A weak intramolecular C—H...O hydrogen bond is also observed. The crystal studied was an inversion twin with refined components of 0.52 (5) and 0.48 (5).

Related literature

For applications of this class of compounds, see: Tonelli *et al.* (2010); Preston (1974); Hazelton *et al.* (1995); Kucukguzel *et al.* (2001); Islam *et al.* (1991); Li *et al.* (2003); Abboud *et al.* (2006). For our previous work on imidazole derivatives, see: Bahnous *et al.* (2012); Zama *et al.* (2013); Chelghoum *et al.* (2011).



Experimental

Crystal data

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}^+\text{I}^-$
 $M_r = 304.12$
 Orthorhombic, $P2_1nb$
 $a = 6.5690$ (7) Å
 $b = 10.1342$ (10) Å
 $c = 16.9357$ (19) Å

$V = 1127.4$ (2) Å³
 $Z = 4$
 Mo $K\alpha$ radiation
 $\mu = 2.81$ mm⁻¹
 $T = 150$ K
 $0.14 \times 0.13 \times 0.12$ mm

Data collection

Bruker APEXII CCD diffractometer
 Absorption correction: multi-scan (SADABS; Sheldrick, 2002)
 $T_{\min} = 0.647$, $T_{\max} = 0.747$

10018 measured reflections
 4002 independent reflections
 3243 reflections with $I > 2\sigma(I)$
 $R_{\text{int}} = 0.02$

Refinement

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.027$
 $wR(F^2) = 0.068$
 $S = 1.05$
 4002 reflections
 131 parameters
 1 restraint
 H-atom parameters constrained

$\Delta\rho_{\max} = 1.34$ e Å⁻³
 $\Delta\rho_{\min} = -0.72$ e Å⁻³
 Absolute structure: Flack (1983),
 1518 Friedel pairs
 Absolute structure parameter:
 0.48 (5)

Table 1

Hydrogen-bond geometry (Å, °).

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
O1—H1...I1 ⁱ	0.82	2.66	3.473 (3)	171
C5—H5A...O1	0.96	2.52	3.170 (5)	125

Symmetry code: (i) $x + 1, y, z$.

Data collection: APEX2 (Bruker, 2006); cell refinement: SAINT (Bruker, 2006); data reduction: SAINT; program(s) used to solve structure: SIR2002 (Burla *et al.*, 2005); program(s) used to refine structure: SHELXL97 (Sheldrick, 2008); molecular graphics: ORTEP-3 for Windows (Farrugia, 2012) and DIAMOND (Brandenburg & Berndt, 2001); software used to prepare material for publication: WinGX (Farrugia, 2012) and CRYSCAL (T. Roisnel, local program).

We are grateful to all personal of the research squad 'Synthèse de molécules à objectif thérapeutique' of PHYSYNOR Laboratory, Université Constantine 1, Algeria, for their assistance. Thanks are due to MESRS (Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique – Algérie) for financial support.

Supplementary data and figures for this paper are available from the IUCr electronic archives (Reference: LH5638).

References

- Abboud, Y., Abourriche, A., Saffaj, T., Berrada, M., Charrouf, M., Bennamara, A., Cherqaoui, A. & Takky, D. (2006). *Appl. Surf. Sci.* **252**, 8178–8184.
 Bahnous, M., Bouraiou, A., Bouacida, S., Roisnel, T. & Belfaitah, A. (2012). *Acta Cryst. E* **68**, o1391.
 Brandenburg, K. & Berndt, M. (2001). *DIAMOND*. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.
 Bruker. (2006). APEX2 and SAINT. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.

- Burla, M. C., Caliendo, R., Camalli, M., Carrozzini, B., Cascarano, G. L., De Caro, L., Giacovazzo, C., Polidori, G. & Spagna, R. (2005). *J. Appl. Cryst.* **38**, 381–388.
- Chelghoum, M., Bahnous, M., Bouacida, S., Roisnel, T. & Belfaitah, A. (2011). *Acta Cryst.* **E67**, o1890.
- Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* **45**, 849–854.
- Flack, H. D. (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 876–881.
- Hazelton, J. C., Iddon, B., Suschitzky, H. & Woolley, L. H. (1995). *Tetrahedron*, **51**, 10771–10794.
- Islam, I., Skibo, E. B., Dorr, R. T. & Alberts, D. S. (1991). *J. Med. Chem.* **34**, 2954–2961.
- Kucukguzel, I., Kucukguzel, S. G., Rollas, S. & Kiraz, M. (2001). *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **11**, 1703–1707.
- Li, Q. F., He, R. H., Jensen, J. O. & Bjerrum, N. J. (2003). *Chem. Mater.* **15**, 4896–4915.
- Preston, P. N. (1974). *Chem. Rev.* **74**, 279–314.
- Sheldrick, G. M. (2002). *SADABS*. University of Göttingen, Germany.
- Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* **A64**, 112–122.
- Tonelli, M., Simone, M., Tasso, B., Novelli, F., Boido, V., Sparatore, F., Paglietti, G., Pricl, S., Giliberti, G., Blois, S., Ibba, C., Sanna, G., Loddo, R. & Colla, P. L. (2010). *Bioorg. Med. Chem.* **18**, 2937–2953.
- Zama, S., Bouraiou, A., Bouacida, S., Roisnel, T. & Belfaitah, A. (2013). *Acta Cryst.* **E69**, o837–o838.