

DÉPARTEMENT DE CHIMIE

MÉMOIRE

Présenté pour obtenir le diplôme de :

MAGISTER EN CHIMIE

OPTION : SPECTROCHIMIE ET MÉTHODES D'ANALYSE

Par :

Imane ICHCHOU

Étude électrochimique de l'inhibition classique ou par
des monocouches auto-assemblées d'un dérivé de la
thiourée, vis-à-vis de la corrosion en milieu
acide de l'acier au carbone XC38

Soutenu publiquement le2011

Devant le jury composé de :

Boufeldja TABTI	Président	Professeur à l'UAB de Tlemcen
Lahcène LARABI	Encadreur	Professeur à l'UAB de Tlemcen
Yahia HAREK	Examineur	Professeur à l'UAB de Tlemcen
Omar BENALI	Examineur	Maître de conférences A à l'UTM de Saida

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

قال النبي صلى الله عليه وسلم : { إنما الأعمال بالنيات وإنما لكل امرئ ما نوى }
كما قال : { من لا يشكر الناس لا يشكر الله عز وجل }

En terminant ce travail, il m'est un agréable devoir : celui de remercier sincèrement tous ceux qui, de près ou de loin, ont permis sa réalisation en apportant une contribution sous une forme ou une autre.

Ma première pensée va tout naturellement à Monsieur Lahcène Larabi, Professeur à l'Université Abou-Bekr Belkaid, que je remercie vivement pour la confiance qu'il m'a témoignée en m'accueillant dans son équipe au laboratoire "Chimie des eaux et corrosion" de l'UABT. Monsieur Larabi fut la première personne qui m'a tendue la main en Algérie pour m'aider dans ma démarche de réinsertion universitaire, projet qui me tient énormément à cœur et que je suis résignée, malgré tous les obstacles, à poursuivre jusqu'au bout si Dieu le veut. Pour tout cela, mais également pour ses compétences scientifiques, son charisme et ses qualités humaines, je veux lui exprimer ici toute mon estime et ma profonde gratitude.

J'adresse également ma profonde reconnaissance à Monsieur Yahia Harek, Professeur à l'UABT, qui a largement contribué au bon déroulement de cette étude en m'apportant toute l'aide dont j'avais besoin (notamment sur le plan technique). Je le remercie vivement pour sa grande ouverture d'esprit, son écoute, sa disponibilité, son extrême bienveillance mais aussi pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je suis également extrêmement sensible à l'honneur que me fait Monsieur Boufeldja Tabti, Professeur et doyen de la Faculté des Sciences à l'UABT, en acceptant de juger ce travail et de présider le jury. Qu'il trouve ici l'expression de ma très respectueuse considération pour la grande humilité et l'extrême bienveillance dont il fait toujours

preuve et qui m'ont très agréablement marqués lors de ma toute première rencontre avec lui pour mon inscription en Magister.

Mes vifs remerciements vont également à Monsieur Omar Benali, Maître de conférences à l'Université Dr Taher Moulay de Saida, pour avoir accepté de participer à l'examen de ce travail mais aussi pour ses remarques pertinentes et les conseils qu'il m'a prodigués lors des rares occasions où j'ai eu le plaisir de le croiser au laboratoire.

Il m'est particulièrement agréable de remercier aussi Madame Mejatti et Madame Harek pour toutes nos discussions constructives et très enrichissantes, ainsi que tous mes collègues, Tarik Attar, Abdelattif Regguig, Meriem Bendimerad et Salah Merah pour leur soutien et leur gentillesse.

Je ne saurais enfin terminer ces remerciements sans une pensée toute particulière pour mes adorables "fées" (elles se reconnaîtront) qui ont su rendre le sourire à mon visage et à mon cœur grâce à leur extrême bienveillance et à leur intelligence verbale et relationnelle. Je leur serai reconnaissante à vie de m'avoir aidée dernièrement à franchir une étape clé de ma vie qui a donné un nouveau contour à mon existence.

RÉSUMÉ

Le présent travail est consacré à l'étude, au moyen de différentes techniques électrochimiques, de l'inhibition classique ou par des monocouches auto-assemblées du pyridinyl di-(phénylthiourée) vis-à-vis de la corrosion de l'acier XC38 dans l'acide chlorhydrique molaire. Les résultats obtenus montrent que le pyridinyl di-(phénylthiourée) inhibe efficacement la corrosion de l'acier lorsque celui-ci est immergé directement dans la solution corrosive contenant les molécules dissoutes de l'inhibiteur. L'efficacité inhibitrice de ce composé augmente avec sa concentration, le temps d'immersion ainsi que la température du milieu agressif. Cet inhibiteur présente un caractère d'inhibition mixte et agit par simple adsorption en bloquant les sites actifs de la surface de l'acier. L'étude thermodynamique a montré que son adsorption est de nature chimique et suit le modèle de l'isotherme de Langmuir. L'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier par des monocouches auto-assemblées de pyridinyl di-(phénylthiourée), a quant à elle, bien mis en évidence la formation d'un film protecteur à la surface du métal. L'augmentation de la résistance de transfert de charge parallèlement à la diminution de la capacité de double couche, lorsque et la concentration en inhibiteur et le temps d'auto-assemblage augmentent, traduit une amélioration du pouvoir protecteur de la couche adsorbée. Toutefois, et malgré la bonne efficacité inhibitrice des monocouches obtenues, leurs performances inhibitrices diminuent pour des temps d'auto-assemblage longs et elles présentent, de plus, un inconvénient majeur en raison de leur instabilité dans les conditions d'étude.

Mots clés: Corrosion, inhibition, dérivé de la thiourée, monocouches auto-assemblées, acier au carbone, étude électrochimique.

ABSTRACT

This work deals with the electrochemical study of traditional or self assembled monolayers inhibition effect of a thiourea derivative on carbon steel corrosion in molar hydrochloric acid, by means of electrochemical impedance spectroscopy, potentiodynamic polarization and polarization resistance measurements. Results show that the inhibitor effectively reduces the steel corrosion rate when the metal is directly immersed in the hydrochloric acid solution containing dissolved inhibitor molecules. The inhibition efficiency increases with the concentration of the inhibitor, the immersion time and the temperature of the corrosive solution. The inhibitor displays a mixed-type and acts by simple adsorption on the steel surface. The thermodynamic study shows that its adsorption proceeds via chemisorption mode and obeys the Langmuir adsorption isotherm. When the metallic surface is initially modified with self assembled monolayers (SAMs) of the inhibitor before its immersion in the corrosive solution, the resulting SAMs also exhibit good protection abilities against steel corrosion. These films act as mixed-type inhibitors. Their inhibition efficiency enhances with the assembling time and the inhibitor concentration. However, the inhibition performances of the obtained SAMs decrease over a certain assembling time and they have, in addition, one major disadvantage because of their instability under the experimental conditions of the study.

Key words: Corrosion, inhibition, thiourea derivative, carbon steel, self assembled monolayers, electrochemical study.

ملخص

تعد مشكلة التآكل في المنشآت الصناعية من أبرز التحديات التي تواجه الاقتصاد العالمي، و من الأساليب العلمية الحديثة لمكافحة هذه الظاهرة استعمال المركبات العضوية كمثبطات لهذه الآفة. في عملنا هذا، اهتمنا بدراسة تثبيط تآكل نوع من الصلب الكربوني في محلول 1.0M من حمض الهيدروكلوريك باستعمال مركب عضوي مشتق من الثيوبيوريا و باستخدام تقنيات كهروكيميائية مثل تقنية الاستقطاب عند جهد ديناميكي و قياس كل من المقاومة الاستقطابية للتآكل و المعاوقة الكهروكيميائية. تؤكد النتائج المتحصل عليها أن المثبط يقاوم التآكل جيدا عندما يتم غمره على شكل جزيئات مذابة في وسط التآكل كما تزداد فعالية التثبيط بزيادة تركيز المثبط و بزيادة مدة الغمر و درجة الحرارة، و أظهر تحليل منحنيات الاستقطاب أن المثبط من النوع الخليط (أنودي- كاثودي)، كما بينت دراسة الديناميكا □رارية حدوث إمتزاز كيميائي للمثبط على سطح المعدن و أن نموذج لانجمير يعتبر أكثر النماذج ملاءمة لامتزازه. أفادت النتائج أيضا أنه عندما يتم التجميع الذاتي للجزيئي للمثبط مسبقا على شكل غشاء على سطح الصلب قبل غمر هذا الأخير في وسط التآكل، تزداد كفاءة المثبط بزيادة تركيزه و بزيادة مدة التجميع حتى زمن معين تنقص بعده فعالية الغشاء المثبط الذي يتصف أيضا بعدم الاستقرار في وسط الدراسة.

الكلمات المفتاحية : تآكل، تثبيط، صلب كربوني، مشتق الثيوبيوريا، تجميع ذاتي جزيئي، دراسة كهروكيميائية.

SOMMAIRE

Introduction ..	1
Chapitre 1. Lutte contre la corrosion par l'utilisation d'inhibiteurs .	3
1.1. Généralités sur la corrosion des métaux et alliages ...	3
1.2. Inhibiteurs de corrosion ...	5
1.2.1. Historique.....	6
1.2.2. Définition.....	7
1.2.3. Conditions et domaines d'utilisation.....	7
1.2.4. Classes d'inhibiteurs.....	8
1.2.4.1. Classement selon la nature des molécules de l'inhibiteur.....	8
1.2.4.2. Classement selon le mécanisme d'action.....	9
1.2.4.3. Classement selon le domaine d'application.....	11
1.3. Comportement des inhibiteurs en milieu acide ..	12
1.3.1. Adsorption des inhibiteurs organiques.....	12
1.3.2. Mécanismes de protection de la surface métallique.....	15
1.3.3. Principaux inhibiteurs de la corrosion des métaux ferreux.....	15
1.4. Conclusion ..	17
Références bibliographiques ..	18
Chapitre 2. Méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion .	20
2.1. Méthodes stationnaires ...	20
2.1.1. Mesure du potentiel de corrosion.....	20
2.1.2. Tracé des courbes de polarisation.....	20
2.1.3. Mesure de la résistance de polarisation.....	20
2.2. Méthodes transitoires : la spectroscopie d'impédance électrochimique	25
2.2.1. Principe.....	25
2.2.2. Application aux études sur l'inhibition de la corrosion.....	30
2.3. Conclusion ..	32
Références bibliographiques ..	33

Chapitre 3. Etude de l'effet d'inhibition du pyridinyl di-(phenylthiourée) vis-à-vis de la corrosion de l'acier XC38 en milieu HCl 1 M	34
3.1. Introduction	34
3.2. Matériel et méthodes	35
3.2.1. Inhibiteur testé.....	35
3.2.2. Matériau utilisé.....	36
3.2.3. Préparation des solutions.....	36
3.2.4. Mesures électrochimiques.....	36
3.3. Résultats et discussion	38
3.3.1. Mesures électrochimiques.....	38
3.3.1.1. Influence de la concentration de l'inhibiteur.....	38
3.3.1.2. Influence du temps d'immersion.....	44
3.3.1.3. Influence de la température.....	46
3.3.2. Isothermes d'adsorption.....	56
3.3.3. Mécanisme d'action du PYDPTU.....	65
3.4. Conclusion	65
Références bibliographiques	67

Chapitre 4. Étude de l'effet d'inhibition d'une monocouche auto-assemblée de PYDPTU vis-à-vis de la corrosion de l'acier XC38 dans HCl 1 M	69
4.1. Inhibition de la corrosion par des SAMs	70
4.1.1. Généralités sur les SAMs.....	70
4.1.1.1. Définition.....	70
4.1.1.2. Méthodes de préparation.....	72
4.1.2. Application au domaine d'inhibition de la corrosion.....	73
4.2. Matériel et méthodes	76
4.2.1. Inhibiteur et matériau testé.....	76
4.2.2. Préparation des solutions et des SAMs.....	76
4.2.3. Mesures électrochimiques.....	77
4.3. Résultats et discussion	78
4.3.1. Influence de la concentration de l'inhibiteur.....	78
4.3.1.1. Mesures par polarisation potentiodynamique et linéaire.....	78
4.3.1.2. Mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique.....	81
4.3.1.3. Isotherme d'adsorption et considérations thermodynamiques.....	89
4.3.2. Influence du temps d'auto-assemblage.....	92

INTRODUCTION

INTRODUCTION

La corrosion des métaux et alliages est un phénomène universellement connu qui entraîne chaque année des pertes matérielles considérables, directes et indirectes, pour l'industrie et la collectivité. Plus grave encore, la corrosion peut causer des dommages irréversibles à l'environnement et même des pertes en vie humaine puisqu'elle est susceptible d'entraîner des problèmes de santé (pollution, contamination,...) mais également d'affecter les appareils et structures en service (matériels de transport par exemple) en provoquant de graves altérations telles que la diminution générale d'épaisseur, la génération de piqures, mais aussi des fissures de corrosion sous tension dans les zones soudées ou à leur voisinage. Toutes ces considérations justifient l'intérêt manifesté actuellement dans tous les domaines pour la lutte anticorrosion et aussi les nombreux travaux consacrés à l'étude de la corrosion.

Aujourd'hui très au point, la protection contre la corrosion comprend une panoplie de traitements telles que la protection cathodique, les traitements de surface ou encore la modification du milieu corrosif par ajout d'inhibiteurs de corrosion. Ces derniers constituent un moyen original pour lutter contre la corrosion. Les performances recherchées de ces produits s'évaluent en termes de protections métallique et environnementale. En effet, les nouvelles directives européennes concernant les rejets industriels étant de plus en plus sévères en terme d'écologie, la mise au point d'inhibiteurs de corrosion éco-compatibles et biodégradables devient, de nos jours, un enjeu important. C'est en particulier pour cette raison, mais également à cause de la grande variété des systèmes matériau – environnement agressif, chaque système exigeant un inhibiteur approprié, que le développement de nouveaux inhibiteurs organiques a été largement plébiscité au cours de cette dernière décennie. L'étude de l'inhibition de la corrosion des métaux et alliages en milieu acide par des composés organiques reste elle aussi, un domaine de recherche très attractif en raison de la large utilisation des solutions acides dans l'industrie notamment dans les bains de décapage des métaux et pour le nettoyage des installations industrielles.

Le présent travail s'inscrit dans le cadre général des études théoriques et expérimentales menées dans le laboratoire d'accueil, sur l'inhibition de la corrosion de surfaces métalliques. C'est dans ce contexte que nous avons étudié l'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone, le XC38, par un composé organique nouvellement synthétisé, le pyridinyl di-(phénylthiourée), dans l'acide chlorhydrique molaire. Pour y parvenir, nous avons utilisé des techniques électrochimiques stationnaires (polarisation potentiodynamique et linéaire) et/ou transitoires (spectroscopie d'impédance électrochimique). Ces techniques nous ont permis de déterminer l'efficacité inhibitrice de notre inhibiteur, son mode d'action ainsi que certains paramètres propres à la corrosion.

Les deux premiers chapitres sont consacrés à une étude bibliographique sur l'inhibition de la corrosion et les différentes méthodes d'évaluation de la corrosion que nous avons utilisées dans le présent travail.

La démarche pour étudier les propriétés inhibitrices du pyridinyl di-(phénylthiourée), s'est ensuite articulée autour de deux axes de recherche qui ont fait l'objet du troisième et quatrième chapitre. Le premier axe, consacré à l'étude de l'inhibition classique de ce composé vis-à-vis de la corrosion de l'acier au carbone XC38 dans HCl 1M, a pour objectifs d'étudier : l'influence de l'inhibiteur sur les réactions électrochimiques partielles de la corrosion ; l'influence de la température sur l'efficacité inhibitrice de l'inhibiteur ainsi que la mise en évidence du processus d'adsorption pour expliquer les interactions métal-inhibiteur. Dans le quatrième chapitre, nous avons étudié l'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 dans HCl 1 M par des monocouches auto-assemblées de pyridinyl di-(phénylthiourée). Ces monocouches n'ayant pas fait l'objet de travaux antérieurs au laboratoire, ce travail se veut donc une première contribution à la compréhension de l'inhibition de la corrosion par les monocouches auto-assemblées, et constitue une approche originale comparée à la méthode classique d'inhibition par immersion directe de l'inhibiteur dans la solution corrosive.

Une conclusion générale résumera l'ensemble de cette étude et présentera les perspectives qu'elle apporte concernant l'étude des inhibiteurs de la corrosion de l'acier en milieu acide.

CHAPITRE 1

CHAPITRE 1. LUTTE CONTRE LA CORROSION PAR L'UTILISATION D'INHIBITEURS

1.1. GÉNÉRALITES SUR LA CORROSION DES MÉTAUX ET ALLIAGES

Un métal conservé dans le vide ou ayant une surface parfaitement isolée reste stable indéfiniment. Si l'isolation est imparfaite, la surface du métal en contact avec le milieu ambiant peut dans certains cas subir des modifications. Dans ces conditions en effet, le métal n'est en général plus stable, il devient sensible à la corrosion qui se manifeste sous des aspects (chimique, électrochimique ou bactérienne) et des morphologies (uniforme, localisée, etc.) très variés.

Du latin *corrodere*, qui signifie ronger ou attaquer, la corrosion est définie comme « l'interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou du système technique dont ils font partie » [1].

Peu de métaux se trouvent à l'état natif dans la nature. Quelques uns comme l'or ou le platine sont thermodynamiquement stables et se trouvent sous forme métallique, mais la plupart d'entre eux se rencontrent en général sous forme d'oxydes, de sulfates, de sulfures, de carbonates ou de chlorures qui constituent les principaux types de minerais. Réduits à l'état métallique, ils ont tendance, en présence de certains environnements, à revenir à la forme oxydée qui est leur forme thermodynamiquement stable [2]. Nous sommes donc en présence d'un phénomène naturel, inévitable si l'on ne met pas en œuvre un minimum de précautions.

Les phénomènes de corrosion sont importants lorsque le métal est placé au contact de solutions aqueuses. Cette corrosion humide est dans la plupart des cas de nature électrochimique : Elle est due à une réaction d'oxydoréduction interfaciale et irréversible entre le métal et les agents oxydants contenus dans son environnement (eau,

oxygène, acides...). Cette réaction s'écrit : $z M + n Ox^{z+} \rightarrow z M^{n+} + n Red$; où M désigne le métal et M^{n+} l'ion correspondant ; Red désigne l'espèce réduite et Ox^{z+} l'oxydant associé. Cette réaction d'oxydoréduction se compose de deux réactions partielles anodique et cathodique. La réaction anodique correspond à la dissolution du métal : $M \rightarrow M^{n+} + n e^-$; la réaction cathodique, quant à elle, varie suivant la nature des espèces oxydantes présentes en solution. Les phénomènes cathodiques les plus fréquemment rencontrés sont la réduction du proton H^+ en milieu acide et la réduction de l'oxygène dans les milieux aérés (neutres ou basiques). Deux processus complémentaires interviennent ainsi dans la réaction électrochimique : le transfert électronique qui se produit à la surface de l'électrode dans la double couche (zone à partir de laquelle l'espèce est réactive vis-à-vis du métal, son épaisseur est de l'ordre du nanomètre) et le transport de matière des espèces redox du sein de la solution jusqu'à la surface de l'électrode : ce transport peut avoir lieu par diffusion, convection et migration (figure 1.1).

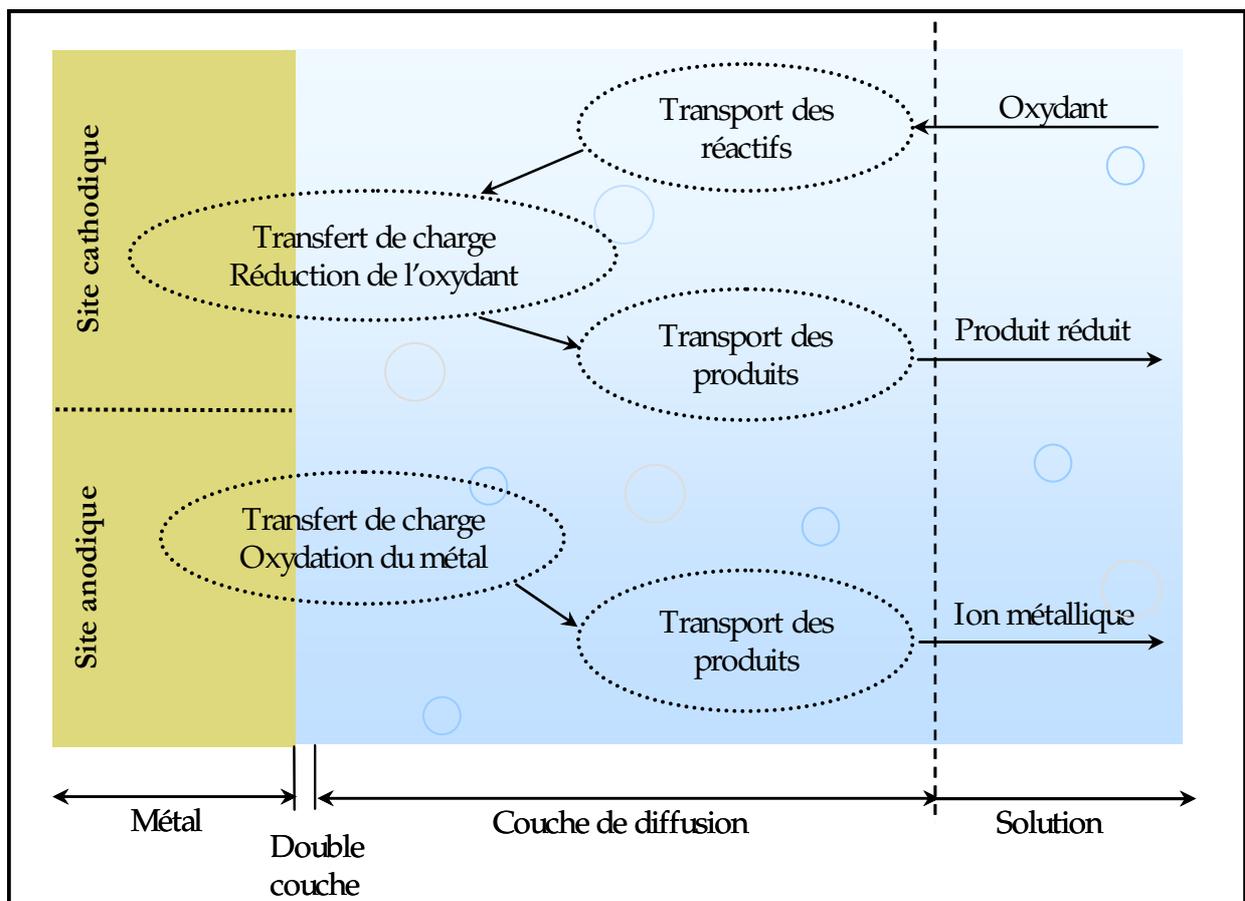


Figure 1.1. Etapes réactionnelles lors de la corrosion d'un métal en milieu liquide.

D'un point de vue économique et environnemental, la corrosion est un phénomène qui est parfois utile lorsqu'il permet aux objets abandonnés dans la nature de se biodégrader ou lorsque la formation d'un produit de corrosion à la surface d'un matériau le protège d'une dégradation future. Mais dans la plupart des cas, ce phénomène est nuisible et coûte cher : au niveau mondial par exemple, on estime que la corrosion détruit un quart de la production annuelle d'acier, ce qui représente 150 millions de tonnes par an ou encore 5 tonnes par seconde [3]. De plus, les pertes indirectes causées par la corrosion sont souvent supérieures aux pertes directes. En effet, le remplacement du matériel corrodé constitue pour l'industrie une charge financière très élevée à laquelle il faut ajouter le manque à gagner correspondant à l'arrêt nécessaire des installations pour effectuer les réparations. Si l'on doit par exemple arrêter une centrale nucléaire pour intervenir sur un échangeur corrodé, le coût de l'intervention peut être faible comparé aux pertes de gains dues à l'interruption de la production. De même, pour remplacer un tuyau d'eau chaude noyé dans le mur en béton d'un immeuble, les frais de réparation dépassent largement le prix du composant. La corrosion des matériaux entraîne de surcroît un gaspillage de matières premières et d'énergie. Ces considérations justifient l'intérêt manifesté actuellement dans tous les domaines pour la lutte anticorrosion et aussi les nombreux travaux consacrés à l'étude de la corrosion.

1.2. INHIBITEURS DE CORROSION

La prévention de la corrosion doit être envisagée dès la phase de conception d'une installation. En effet, des mesures préventives prises au bon moment permettent d'éviter de nombreux problèmes lorsqu'il s'agit de garantir une certaine durée de vie à un objet, notamment pour des industries telles que le nucléaire, l'industrie chimique ou l'aéronautique, où les risques d'accident peuvent avoir des conséquences particulièrement graves pour les personnes et l'environnement. Aujourd'hui très au point, la protection contre la corrosion comprend une panoplie de traitements intervenant 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). En

général, le choix de la technique se porte sur une combinaison de plusieurs méthodes qui prend en compte les caractéristiques du matériau, celles de l'environnement et le coût de l'opération.

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte récent contre la corrosion des métaux et des alliages ; l'originalité de cette méthode provient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même, mais par l'intermédiaire du milieu corrosif. Les molécules inhibitrices peuvent agir suivant différents mécanismes, leur conférant ainsi des performances d'inhibition fonction du milieu d'étude.

1.2.1. Historique

Tout comme pour bien d'autres domaines, il est difficile de déterminer l'origine exacte de l'inhibition considérée comme une technologie à part. Les Romains connaissaient déjà la corrosion. Au premier siècle après Jésus-Christ, le grand naturaliste et historien romain, Pline l'Ancien (23-79 après J.C.), mentionne des méthodes de protection pour éviter la corrosion du fer et du bronze : de l'huile ou du bitume pour le bronze, de la poix, du gypse ou de la céruse pour le fer. L'étude de la corrosion a débuté aux environs du 17^e siècle, mais ce n'est qu'au cours du 19^e siècle que l'on a étudié scientifiquement les moyens de lutter contre cette corrosion. En effet, il y a quelques décennies, il a été observé que le dépôt calcaire formé à l'intérieur des conduites transportant certaines eaux naturelles protégeait cette conduite ; plutôt que d'améliorer sans cesse la résistance à la corrosion des conduites en agissant directement sur ces dernières, il s'est avéré plus pratique d'ajuster les concentrations minérales des solutions transportées, qui sont à l'origine des dépôts calcaires "protecteurs". En 1945, on comptait moins de 30 papiers traitant de l'inhibition. Dans un article de 1948, Waldrip se référait à un rapport datant de 1943 au sujet de sa discussion concernant la protection contre la corrosion des puits de pétrole [4]. De nombreux articles concernant l'inhibition ont été rédigés durant la période couvrant 1945 à 1954 : ceux-ci traitaient entre autres de l'inhibition dans les domaines de l'aviation, des chaudières, des circuits de refroidissement, des moteurs diesel, des raffineries de pétrole, etc. Durant les cinquante dernières années,

un nombre croissant de brevets, d'articles et autres ouvrages évoquant ce sujet a été recensé, témoignant d'un grand développement technologique en matière d'inhibition.

1.2.2. Définition

Selon la norme internationale ISO 8044 [1] et la *National Association of Corrosion Engineers* (NACE) [5], un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui, ajouté à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu. Une telle définition ne saurait être parfaite ; elle évite cependant de considérer comme inhibiteurs des additifs qui, tout en répondant à la seconde condition (diminution de la vitesse de corrosion), ne remplissent pas la première (par exemple, l'ajustement du pH par addition de base ou d'acide ne constitue pas un moyen d'inhibition au sens de la définition). À l'inverse, certains composés, qui devraient être exclus en toute rigueur par la définition, peuvent cependant être considérés comme des inhibiteurs (additifs consommant de l'oxygène ou scavengers) [6].

1.2.3. Conditions et domaines d'utilisation

D'une manière générale, un inhibiteur de corrosion doit répondre à un certain nombre d'exigences : il doit abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier ; être stable aux températures d'utilisation ; être stable en présence des autres constituants du milieu mais également ne pas influencer sur la stabilité des espèces contenues dans ce milieu ; être efficace à faible concentration ; peu onéreux et compatible avec les normes de non-toxicité.

Plus de 1100 inhibiteurs de corrosion sont disponibles pour un usage industriel [7].
Leurs domaines traditionnels d'application sont :

- ▲ le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de chaudières, eaux de procédés industriels) ;
- ▲ l'industrie du pétrole (forage, extraction, raffinage, stockage et transport) ;
- ▲ l'industrie des peintures sur métaux ;

▲ la protection temporaire des métaux durant une période où la pièce ou l'installation est particulièrement sensible à la corrosion (décapage acide, nettoyage, stockage, ...) ou encore lorsque la pièce est soumise à des usinages très sévères comme le perçage, taraudage, forage, filetage, etc.

1.2.4. Classes d'inhibiteurs

Il existe plusieurs possibilités de classer les inhibiteurs, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières [3,8,9] : la formulation des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux) ; le mécanisme d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes), les mécanismes d'interface (adsorption à la surface du métal et/ou formation d'un film protecteur) ou encore le domaine d'application.

1.2.4.1 Classement selon la nature des molécules de l'inhibiteur

1.2.4.1.1. Inhibiteurs inorganiques

Les molécules inorganiques sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité ou en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. La quasi-totalité de ces molécules contiennent de l'oxygène dans leur formule [10-13]. Suivant qu'ils nécessitent plus ou moins d'oxygène dissous dans le milieu corrosif pour être efficaces, on les classe en inhibiteurs non passivants (sels d'acide faible et de base forte) ou en inhibiteurs passivants (nitrites et oxo-anions de type MeO_4^{x-}). Les premiers agissent plutôt par formation d'un composé protecteur, précipité en surface, alors que les seconds agissent en aidant à la formation d'une couche d'oxyde homogène et isolante. 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.

1.2.4.1.2. Inhibiteurs organiques

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en termes d'inhibiteurs de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celle des

inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. L'action inhibitrice de ces composés organiques, qui est généralement indépendante des processus anodiques et cathodiques de corrosion est liée à la formation par adsorption d'une barrière plus ou moins continue, mais d'épaisseur finie, qui empêche l'accès de la solution au métal. Ce mécanisme d'action sera développé plus en détail par la suite.

Il existe de très nombreux composés organiques susceptibles d'être utilisés comme inhibiteurs. À partir d'une molécule "mère" possédant une certaine efficacité, il est toujours possible de synthétiser des composés de plus en plus complexes dans le but par exemple d'améliorer l'efficacité inhibitrice ou encore certaines propriétés physiques (solubilité en milieu aqueux ou non aqueux, pouvoir mouillant, température d'ébullition...). Par ailleurs, la commercialisation d'un produit dépend en grande partie de son prix de revient : la préférence est donnée à des sous-produits de l'industrie pétrolière [14]. Ces composés doivent généralement être solubles à la fois dans la phase aqueuse et dans la phase organique. Cela explique en partie l'utilisation de molécules aromatiques et de macromolécules à chaînes linéaires ou branchées qui possèdent une partie non polaire (hydrophobe) relativement volumineuse, constituée principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène, et une partie polaire (hydrophile) constituée d'au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel l'azote, l'oxygène ou le soufre.

1.2.4.2. Classement selon le mécanisme d'action

Il n'existe pas de mode d'action unique des inhibiteurs de corrosion. Un même composé aura d'ailleurs souvent un mécanisme d'action qui sera fonction du système de corrosion (métal + solution) en présence duquel il se trouvera. Toutefois, et quel que soit le mécanisme exact par lequel chaque inhibiteur agit dans les conditions dans lesquelles il est placé, il existe un certain nombre de considérations de base valables pour tous les inhibiteurs : la corrosion étant un processus essentiellement électrochimique, l'action de l'inhibiteur ne peut se faire qu'au niveau d'une des étapes des réactions élémentaires (transport d'espèces en solution, formation d'intermédiaires superficiels, adsorption des espèces à la surface des phases solides, transfert de charges électroniques). L'intervention de l'inhibiteur dans le processus de transport des espèces électroactives (dioxygène,

proton, produits de réaction) au sein de la solution étant peu probable, le mécanisme d'action d'un inhibiteur est donc le plus souvent à rechercher au voisinage immédiat de la surface métallique. Dans ce contexte, le mécanisme d'action d'un inhibiteur peut être considéré sous deux aspects : un aspect mécanistique (intervention dans les processus fondamentaux de la corrosion) et un aspect morphologique (intervention dans la structure interfaciale).

1.2.4.2. 1. Mécanisme d'action électrochimique

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodique, cathodique ou mixte (regroupant alors les deux premières propriétés). L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique (figure 1.2) 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 du dioxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide), voire les deux [15].

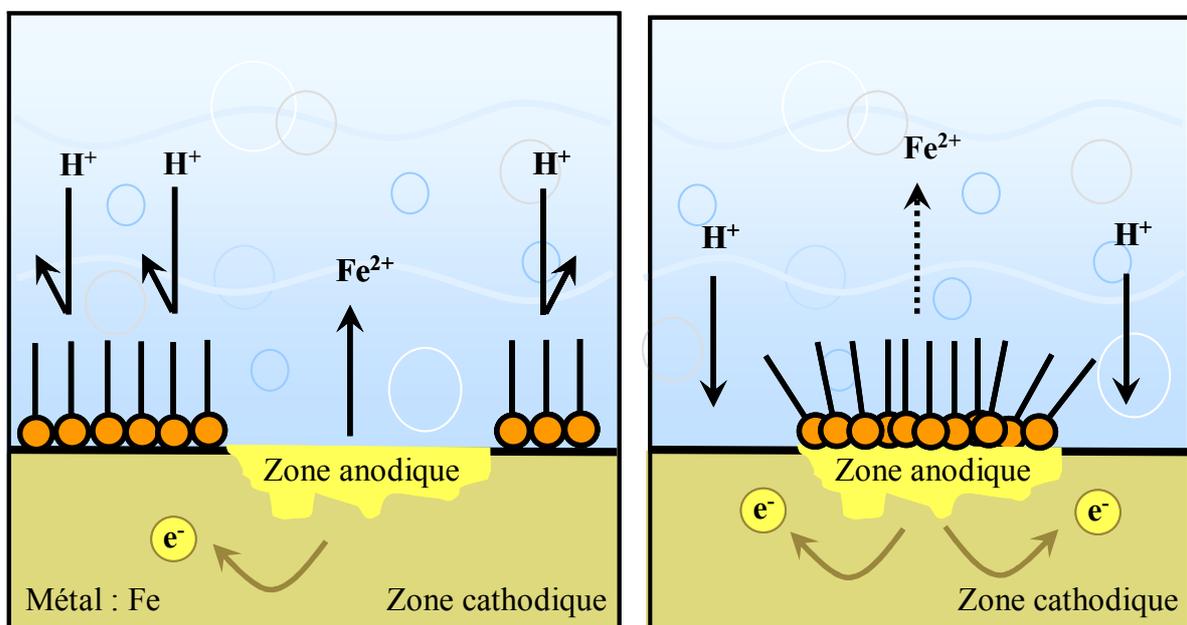


Figure 1.2. Formation des couches barrières a) cathodiques et b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.

Les inhibiteurs anodiques agissent par formation d'une couche passive et doivent être utilisés avec précaution car ils peuvent rendre perforante une corrosion au départ généralisée [16]. En effet, si le film protecteur est altéré par une rayure ou par une dissolution, ou si la quantité d'inhibiteur est insuffisante pour restaurer le film, la partie exposée se corrode par piqûration. En matière de corrosion localisée, la corrosion par piqûre est une forme particulièrement insidieuse : l'attaque se limite à des trous, très localisés et pouvant progresser très rapidement en profondeur tout en conservant le reste de la surface indemne. Le mode d'action des inhibiteurs cathodiques est quant à lui basé la plupart du temps, sur une précipitation à la surface cathodique d'un sel ou d'un hydroxyde [16]. De ce fait, ces inhibiteurs sont plus sûrs que les inhibiteurs anodiques, car ils ne risquent pas de favoriser de corrosion localisée, même en cas de sous-dosage.

1.2.4.2. 2. Mécanisme d'action interfacial

Ce troisième mode de classement des inhibiteurs, les différencie à partir de leur mode de fixation sur la surface métallique [9] : 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 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 [17-19]. Ces derniers ne se contentent ainsi pas d'être adsorbés aux interfaces métal/oxyde et oxyde/électrolyte, mais sont également incorporés dans les couches barrières (en formant des complexes par exemple) ; conduisant à des réseaux homogènes et denses présentant de fait une faible porosité et une bonne stabilité. Il existe cependant des exceptions à ces règles de comportement et par exemple, certaines molécules organiques agissent par simple adsorption à la surface du métal (cas des amines filmantes pour la protection de l'acier [20]) en milieu aqueux de pH neutre.

1.2.4.3. Classement selon le domaine d'application

Les inhibiteurs de corrosion sont enfin souvent classés selon leur domaine d'application [3]. En milieu aqueux, les inhibiteurs pour milieu acide sont employés, entre

autres, pour éviter une attaque électrochimique de l'acier lors du décapage. Dans l'industrie pétrolière, on les ajoute aux fluides de forage. Les inhibiteurs pour milieux neutres servent surtout à protéger des circuits de refroidissement. En milieu organique, de grandes quantités d'inhibiteurs de corrosion sont utilisées dans les lubrifiants pour moteurs et dans l'essence puisque ces liquides contiennent souvent des traces d'eau et des espèces ioniques qui peuvent provoquer une corrosion. Enfin, les inhibiteurs pour les phases gazeuses sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage : instrument de précision, composants électroniques, machines, etc. Il s'agit le plus souvent de composés organiques ayant une pression de vapeur élevée, notamment certaines amines.

Le milieu étudié dans le présent travail est un milieu acide; intéresserons-nous alors plus en détails au mode d'action des inhibiteurs dans ce milieu.

1.3. COMPORTEMENT DES INHIBITEURS EN MILIEU ACIDE

En milieu acide, les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés sont des molécules de type organique. Ces inhibiteurs agissent d'abord par adsorption à la surface des métaux, avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer la vitesse.

1.3.1. Adsorption des inhibiteurs organiques

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'adsorption peuvent être distingués : la physisorption (formation de liaisons faibles) et la chimisorption. A ces deux types de liaisons entre l'espèce adsorbée et la surface métallique, il faut ajouter la possibilité de liaisons par l'intermédiaire d'électrons de la molécule d'inhibiteur, ainsi que la formation possible de complexes organométalliques de surface.

L'adsorption physique ou physisorption conserve l'identité aux molécules adsorbées ; trois types de forces sont à distinguer :

- Les forces de dispersion (Van der Waals) toujours présentes, ne sont pas assez énergétiques pour assurer à l'inhibiteur une fixation suffisante à la surface du métal ;
- Les liaisons hydrogène dues aux groupements hydroxyle ou amine ;
- Les forces polaires, résultant de la présence de champ électrique (forces électrostatiques).

Les caractéristiques de la liaison électrostatique dépendent de la charge de la surface (qui est directement liée au potentiel de charge nulle du métal E_{zc}) et de celle de l'inhibiteur. Ce dernier peut en effet exister sous forme moléculaire ou sous forme ionique dans le milieu corrosif. La forme ionique peut résulter de la dissociation de la molécule ou de sa protonation. L'adsorption électrostatique des molécules non dissociées dépend de leur polarisabilité (moment dipolaire), une molécule non polaire ne pouvant s'adsorber électrostatiquement. L'adsorption d'ions (en général des anions) sur une surface métallique, modifie la charge de celle-ci et peut faciliter l'adsorption d'ions inhibiteurs (en général des cations). Ce mécanisme explique certains phénomènes de synergie observés lorsque plusieurs inhibiteurs sont utilisés conjointement. Rosenfeld [10] a ainsi montré dans une étude de l'inhibition de la corrosion du fer en milieu acide sulfurique par des cations ammoniums quaternaires, que l'adsorption de ces derniers était facilitée par celle d'ions Cl^- . Une caractéristique importante de l'adsorption physique est sa quasi-réversibilité. En effet, les espèces adsorbées physiquement, se condensent rapidement sur le métal mais sont facilement enlevées de la surface (désorption), par exemple par élévation de la température ou par lavage énergétique de la surface.

La chimisorption est elle spécifique pour certains métaux et n'est pas tout à fait réversible. C'est aussi le cas le plus favorable pour l'inhibition. Ce type d'adsorption consiste en la mise en commun d'électrons entre la partie polaire de la molécule et la surface métallique, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques bien plus stables car basées sur des énergies de liaison plus importantes. Les électrons proviennent en grande majorité des doublets non liants du centre actif de la molécule inhibitrice (hétéroatomes O, N, S, P). Ce centre se comportera par exemple comme un donneur d'électrons vis-à-vis d'un atome métallique de la surface. Le paramètre important est alors

la densité électronique autour du centre qui peut contribuer à renforcer l'effet donneur d'électrons de ce centre actif, donc à renforcer la liaison de covalence entre l'atome donneur et l'atome métallique. Pour la même raison, on explique que les amines cycliques sont en règle générale de meilleurs inhibiteurs que les amines aliphatiques. Une représentation schématique des modes d'adsorption des inhibiteurs organiques sur une surface métallique est donnée par la figure 1.3.

Les composés organiques insaturés (à double ou triple liaison) sont porteurs d'électrons capables de créer des liaisons avec les atomes métalliques. Ces liaisons se feront préférentiellement avec une surface métallique chargée positivement. La présence d'une liaison insaturée peut donc être très favorable à l'efficacité inhibitrice d'une molécule organique en milieu acide, puisque celle-ci peut alors s'adsorber indifféremment sur une surface chargée positivement (électrons π) ou négativement (cation).

Les complexes de surface se forment eux à partir de composés organiques bi ou trifonctionnels (diamines, diphosphines, amino-alcools), les différents centres actifs s'adsorbant avec cyclisation de la molécule sur un ou plusieurs atomes métalliques de la surface (chélation ou pontage sur la figure 1.3) [21,22].

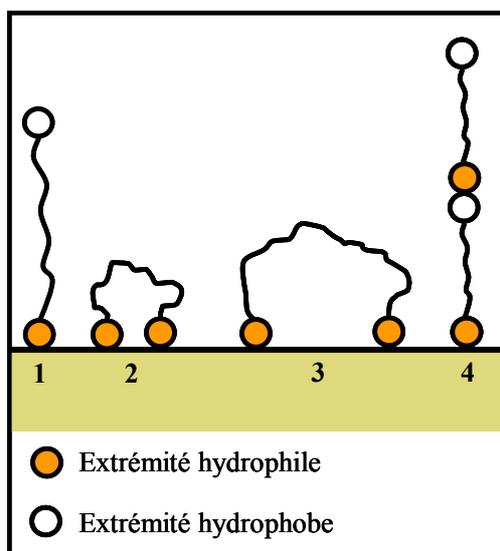


Figure 1. 3. Modes d'adsorption des inhibiteurs organiques sur une surface métallique : (1) Adsorption simple ; (2) Chélation de surface ; (3) Pontage de surface ; (4) Adsorption en multicouche.

1.3.2. Mécanismes de protection de la surface métallique

Différents mécanismes ont été mis en évidence pour expliquer la relation entre l'adsorption de l'inhibiteur sur le métal et le ralentissement du processus de corrosion. Deux contributions de l'inhibiteur peuvent ainsi être avancées :

- un effet de **blocage non réactif de la surface**, c'est-à-dire sans modification des réactions élémentaires anodiques et cathodiques sur les parties non recouvertes : Dans ce cas, l'inhibiteur n'intervient qu'en soustrayant une portion de la surface à l'une des réactions élémentaires, anodique ou cathodique, sans modifier l'énergie d'activation de ces réactions. Cela revient à diminuer la surface réactionnelle correspondante. L'effet de blocage peut être purement géométrique, sans préférence de l'adsorbat pour des sites particuliers de la surface (recouvrement neutre), ou être limité aux seuls sites actifs anodiques ou cathodiques. Une des conséquences intéressantes de la non-modification des réactions élémentaires anodique et cathodique de corrosion du métal en présence de l'inhibiteur est la conservation des pentes de Tafel correspondantes à ces réactions. L'identité des pentes de Tafel pour un système non inhibé et pour le même système en présence de l'inhibiteur est donc une indication du blocage non réactif de la surface.
- un effet **énergétique**, l'adsorption de l'inhibiteur s'accompagnant d'une modification des cinétiques réactionnelles (réduction cathodique ou dissolution anodique) ; l'adsorbat réactif peut se comporter comme un catalyseur des réactions électrochimiques, sans subir de transformation, ou agir après décomposition par l'effet d'un processus redox pour former un produit qui peut être également prohibitif (inhibiteur secondaire).

1.3.3. Principaux inhibiteurs de la corrosion des métaux ferreux

Les travaux de recherche publiés pendant les cinquante dernières années recensent plusieurs dizaines d'inhibiteurs de la corrosion des métaux ferreux. La très grande variété des produits, des milieux étudiés (acides, neutres ou alcalins, aérés ou désaérés) et des modes opératoires rend difficile leur systématisation. Toutefois, l'objet de notre travail étant l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un acier par un composé organique en milieu acide chlorhydrique, une revue de la littérature nous a permis de répertorier dans le

tableau 1.1 et de façon non exhaustive quelques uns des principaux inhibiteurs de la corrosion de l'acier dans ce milieu.

Tableau 1.1. Exemples d'inhibiteurs utilisés pour la protection de l'acier en milieu HCl.

Composés	Exemples	Références
Azotés	Hexaméthylènetétramine ou méthénamine	[23]
	Diazoles : imidazole et ses dérivés tels que le	[24]
	Triazoles et ses dérivés tels que le benzotriazole	[25-28]
	Dérivés du bipyrazole	[29,30]
	Oxadiazoles	[31,32]
	Dérivés de la quinoléine	[33,34]
	Dérivés de la quinone tels que la Quinoxaline-2,3-dione	[35]
	Dérivés de la pyridine	[36]
	Composés mixtes tels que les Bases de Schiff qui résultent de la condensation d'une amine avec un aldéhyde ou	[37-40]
Soufrés	Thiourée et ses dérivés	[41,42]
	Thiadiazole et ses dérivés	[43-47]
Oxygénés	Lactones	[48]
	Acides carboxyliques (succinique, β indolacétique,...)	[49,50]

Toutes ces molécules inhibitrices contiennent des atomes tels que l'azote, le soufre ou l'oxygène qui sont susceptibles d'échanger des électrons avec le métal à protéger. Les données existantes montrent que la plupart de ces composés agissent par un mécanisme d'adsorption spontanée (essentiellement chimique) selon le modèle de Langmuir. Ces inhibiteurs permettent de surcroît d'obtenir de bons rendements en termes d'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide. Rappelons à cet effet que quel que soit le type de mécanisme par lequel agit un inhibiteur, l'efficacité inhibitrice de ce dernier $P(\%)$ (Appelée également pouvoir protecteur) caractérise le ralentissement de la corrosion, c'est-à-dire la diminution du courant de corrosion (ou de la vitesse de corrosion) et peut être exprimée

par l'équation :

$$P(\%) = \frac{i_{corr} - i_{corr}^{inh}}{i_{corr}} \times 100$$

i_{corr} et i_{corr}^{inh} représentent respectivement les densités des courants de corrosion en l'absence et en présence de l'inhibiteur. Il est possible d'accéder aux valeurs de ces

courants de corrosion de manière expérimentale, plus précisément en se basant sur des dispositifs relevant d'études électrochimiques. C'est l'objet du prochain chapitre.

1.4. CONCLUSION

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion métallique. Ils 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 plus d'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 les données de base de fonctionnement de ces inhibiteurs, leurs limites d'utilisation, leur toxicité particulière, pour pouvoir les utiliser avec une marge suffisante de sécurité.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Norme Internationale ISO 8044 (1999).
- [2] J. Benard, A. Michel, J. Philibert, et al, *Métallurgie générale*, Masson Editeurs (1969).
- [3] D. Landolt, *Corrosion et Chimie de Surface des Métaux*. Traité des matériaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1993).
- [4] H.E. Waldrip, *Corrosion*, 4, 12 (1948) 611.
- [5] NACE International 2007 Glossary of Corrosion Related Terms (www.nace.org).
- [6] C. Fiaud, *Inhibiteurs de corrosion*, Techniques de l'ingénieur, COR1005.
- [7] E.W. Flick, *Corrosion Inhibitors - An Industrial Guide* (2nd Edition), Noyes NP (1993).
- [8] Loyd W. Jones, *Corrosion and Water Technology for Petroleum Producers*, Oil & Gas Consultants International, Tulsa, Oklahoma (1988).
- [9] W.J. Lorenz, F. Mansfeld, *Proceedures of the 6th European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Ferrara, Italy, (1985) 23.
- [10] I.L. Rozenfeld, *Corrosion Inhibitors*, McGraw-Hill, New York (1981).
- [11] C.C. Nathan (Ed), *Corrosion Inhibitors*, NACE, Houston (1973).
- [12] M. Koudela, J. Sanchez, J. Augustinsky, *J. Electrochem. Soc.*, 129, 6 (1982) 1186.
- [13] G.H. Nancollas, *Corrosion*, 39, 3 (1983) 77.
- [14] C. Fiaud, C. Lemaître, N. Pebère. *Inhibiteurs de corrosion*. Dans : G. Beranger, H. Mazille, *Corrosion et Anticorrosion : pratique industrielle*, (Traité MIM - Série alliages métalliques), Hermès Science Publications, Lavoisier (2002) 245-266.
- [15] E. Schaschl, *Methods for evaluation and testing of corrosion inhibitors*, C.C. Nahan, Ed., NACE, Houston (1973) 28-41.
- [16] F. Moran, *Inhibiteurs de corrosion et traitement des eaux*, Techniques de l'ingénieur, COR1000.
- [17] P. Lorbeer, W.J. Lorenz, *Electrochim. Acta*, 25 (1980) 375.
- [18] F. Mansfeld, M.W. Kendig, W.J. Lorenz, *J. Electrochem. Soc.*, 32 (1985) 290.
- [19] F.H. Karman, E. Kalman, I. Cserny et al, *Electrochim. Acta*, 43 (1998) 69.
- [20] N. Tsuji, K. Nozawa, *Corros. Sci.*, 42 (2000) 1523.
- [21] N. Hackerman, E.M. McCafferty, *Proceedures of the 5th International congress on metal corrosion*, Tokyo (1972) 542.
- [22] C. Fiaud, S. Bensarsa, et al, *Brit. Corr. J.*, 22 (1987) 109.

- [23] E. Bayol, K. Kayakırlmaz, M. Erbil, *Materials Chemistry and Physics*, 104 (2007) 74.
- [24] J. Aljourani, K. Raeissi, M.A. Golozar, *Corrosion Science*, 51 (2009) 1836.
- [25] H.H. Hassan, *Electrochimica Acta*, 53 (2007) 1722.
- [26] H. H. Hassan, E. Abdelghani, M. A. Amina, *Electrochimica Acta*, 52 (2007) 6359.
- [27] Q. Qua, S. Jiang, W. Bai et al, *Electrochimica Acta*, 52 (2007) 6811.
- [28] W. Li, Q. Heb, C. Pei et al, *Electrochimica Acta*, 52 (2007) 6386.
- [29] M. Benabdellah, R. Touzani et al, *Materials Chemistry and Physics*, 105 (2007) 373.
- [30] Tebbji, H. Ouddad, B. Hammouti et al, *Applied Surface Science*, 241 (2005) 326.
- [31] M. Outirite, M. Lagrenée, M. Lebrini et al, *Electrochimica Acta*, 55 (2010) 1670.
- [32] M.Z.A. Rafiquee, N. Saxena et al, *Materials Chemistry and Physics*, 107 (2008) 528.
- [33] G. Achary, H.P. Sachin et al, *Materials Chemistry and Physics*, 107 (2008) 44.
- [34] V. R. Saliyan, A. V. Adhikari, *Corrosion Science*, 50 (2008) 55.
- [35] Y. Abboud, A. Abourriche et al, *Materials Chemistry and Physics*, 105 (2007) 1.
- [36] S.A. Abd El-Maksoud, A.S. Fouda, *Materials Chemistry and Physics*, 93 (2005) 84.
- [37] A.B. da Silva, E. D'Elia et al, *Corrosion Science*, 52 (2010) 788.
- [38] N. Soltani, M. Behpour et al, *Corrosion Science*, 52 (2010) 1351.
- [39] C. Kustu, K. C. Emregul, O. Atakol, *Corrosion Science*, 49 (2007) 2800.
- [40] M. Behpour, S.M. Ghoreishi, N. Soltani et al, *Corrosion Science*, 50 (2008) 2172.
- [41] E.E. Ebenso, U.J. Ekpe, B.I. Ita et al, *Materials Chemistry and Physics*, 60 (1999) 79.
- [42] S. D. Shetty, P. Shetty, H.V. Sudhaker Nayak, *Materials Letters*, 61 (2007) 2347.
- [43] A.K. Singh, M.A. Quraishi, *Corrosion Science*, 52 (2010) 1373.
- [44] F. Bentiss, M. Lebrini, M. Lagrenée et al, *Electrochimica Acta*, 52 (2007) 6865.
- [45] R. Solmaz et al, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 312 (2008) 7.
- [46] F. Bentiss, M. Lebrini, M. Lagrenée, *Corrosion Science*, 47 (2005) 2915.
- [47] M. Lebrini, M. Lagrenée, H. Vezin, *Corrosion Science*, 47 (2005) 485.
- [48] K. Tebbji, N. Faska, A. Tounsi et al, *Materials Chemistry and Physics*, 106 (2007) 260.
- [49] M.A. Amin, S.S. Abd El-Rehim et al, *Electrochimica Acta*, 52 (2007) 3588.
- [50] G. Avci, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 317 (2008) 730.

CHAPITRE 2

CHAPITRE 2. MÉTHODES D'ÉTUDE DES INHIBITEURS DE CORROSION

Les méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion sont celles de la corrosion d'une manière générale, qu'elles soient électrochimiques ou non. Les essais électrochimiques apportent d'intéressantes indications quant au mécanisme d'action de l'inhibiteur et, dans la mesure où elles sont correctement interprétées, sur la vitesse des processus de corrosion à l'instant où est faite la mesure. Ces méthodes, largement décrites dans la littérature [1-5], peuvent être classées en deux groupes distincts : les méthodes stationnaires et les méthodes non-stationnaires dites transitoires. Seules les méthodes utilisées dans la présente étude sont développées et de façon succincte dans ce qui suit.

2.1. MÉTHODES STATIONNAIRES

2.1.1. Mesure du potentiel de corrosion

Elle indique le type de l'inhibiteur (anodique, cathodique) suivant le sens de déviation du potentiel par rapport au potentiel mesuré en l'absence de cet inhibiteur. Si l'inhibiteur est à caractère mixte, aucune indication n'est donnée par la faible variation de potentiel.

2.1.2. Tracé des courbes de polarisation

Un métal plongé dans un milieu électrolytique quelconque tend à se dissoudre et à se charger électriquement avec création d'une double couche électrochimique assimilable à un condensateur électrique. Au bout d'un temps suffisamment long pour qu'un régime stationnaire soit établi, l'électrode métallique prend par rapport à la solution un potentiel, appelée potentiel de corrosion (E_{corr}). Ce potentiel ne peut être connu en valeur absolue. Il est repéré par rapport à une électrode de référence. Si, à l'aide d'un générateur extérieur et d'une contre électrode, on fait passer un courant à travers l'électrode métallique, son état

stationnaire est modifié, sa surface prend une nouvelle valeur de potentiel. Les courbes intensité-potentiel $E = f(I)$ ou $I = f(E)$ ainsi obtenues constituent les courbes de polarisation. Le dispositif utilisé pour le tracé de ces courbes (figure 2.1), est donc constitué d'un montage classique à trois électrodes, composé d'un potentiostat, d'un générateur programmant l'évolution du potentiel en fonction du temps et d'un enregistreur.

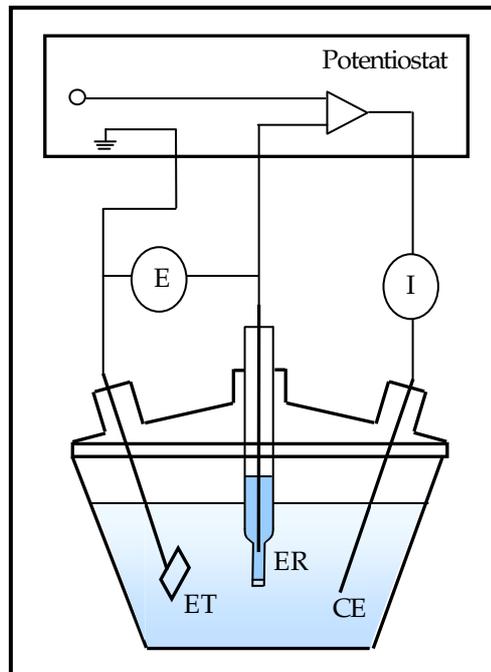


Figure.2.1. Schéma de principe d'un montage à 3 électrodes : ET : électrode de travail ;
ER : électrode de référence et CE : contre électrode

Le tracé des courbes de polarisation renseigne sur la cinétique de l'étape la plus lente du processus global de corrosion qui se compose de différentes réactions élémentaires (transfert de charge, transport de matière, adsorption des espèces sur l'électrode...). Etant donné que la vitesse de la réaction globale est déterminée par celle de l'étape la plus lente, le tracé des courbes de polarisation peut donc être exploité pour mesurer la vitesse de corrosion. Trois types de courbes de polarisation sont observés en fonction de la cinétique de la réaction :

↳ **Cinétique d'activation ou transfert de charge** : Ce premier cas est vérifié quand la réaction se produisant à l'interface électrode|électrolyte n'entraîne pas de changement

important de concentration des espèces électroactives dans l'électrolyte. L'agitation du milieu n'a alors pas d'influence sur la cinétique. Dans ce cas, la relation entre le courant de transfert mesuré et la surtension d'électrode η ($\eta = (E - E_{corr})$), est donnée par la formule simplifiée de l'équation fondamentale de *Butler-Volmer* :

$$i = i_a + i_c = i_{corr} \left(\exp\left(\frac{2,303}{b_a} \eta\right) - \exp\left(\frac{-2,303}{b_c} \eta\right) \right)$$

où i_a et i_c sont les densités des courants partiels anodique et cathodique, i_{corr} le courant de corrosion, b_a et b_c les pentes de Tafel des réactions anodique et cathodique en représentation $\log i = f(E)$; avec :

$$b_a = \frac{2,303 \times RT}{\alpha n F} \quad \text{et} \quad b_c = \frac{2,303 \times RT}{(1 - \alpha) n F}$$

où F est la constante de Faraday, R la constante universelle des gaz parfaits, T la température absolue, n le nombre d'électrons transférés, et α le coefficient de transfert de charge.

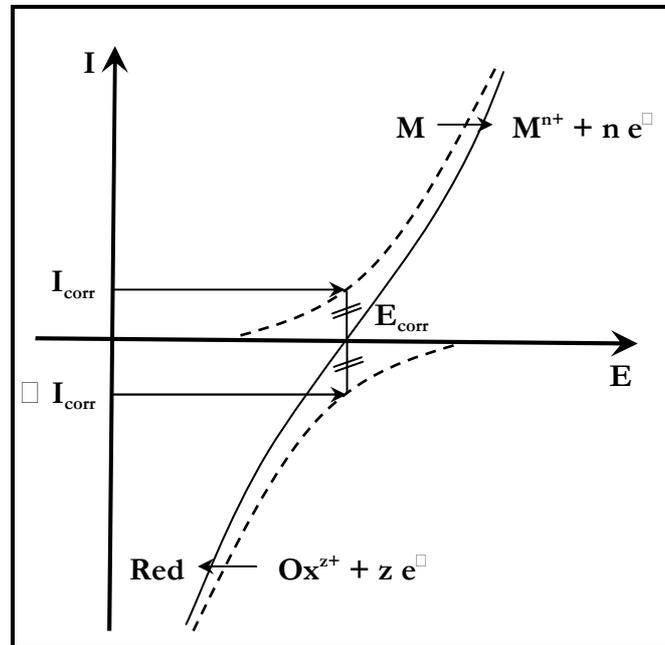


Figure.2.2. Courbe Intensité-potential relative au métal M dans une solution contenant Red/Ox^{z+} (Contrôle par un processus de transfert de charges); en pointillés : courbes de polarisation partielles anodique et cathodique.

Dans le cas de fortes surtensions anodique (η_a) ou cathodique (η_c) (> 100 mV), l'un ou l'autre des courants anodique et cathodique de la relation de *Butler-Volmer* devient négligeable. Ceci est illustré par la figure 2.2 qui représente la courbe de polarisation globale résultante de la somme des deux courbes élémentaires de polarisation (anodique et cathodique qui ne sont pas accessibles expérimentalement). Dans ce cas, on obtient après simplification de la relation de *Butler-volmer*, une relation linéaire entre la surtension d'électrode et le logarithme de la densité du courant mesuré, connue sous le nom de loi de Tafel :

$$\log i = a + \frac{\eta_i}{b_i} \text{ (pour les branches anodique (i=a) et cathodique (i=c))}$$

où a est une constante. L'extrapolation, au potentiel de corrosion, de la droite de Tafel cathodique ou anodique (ou bien les deux) fournit le courant de corrosion (Figure 2.3).

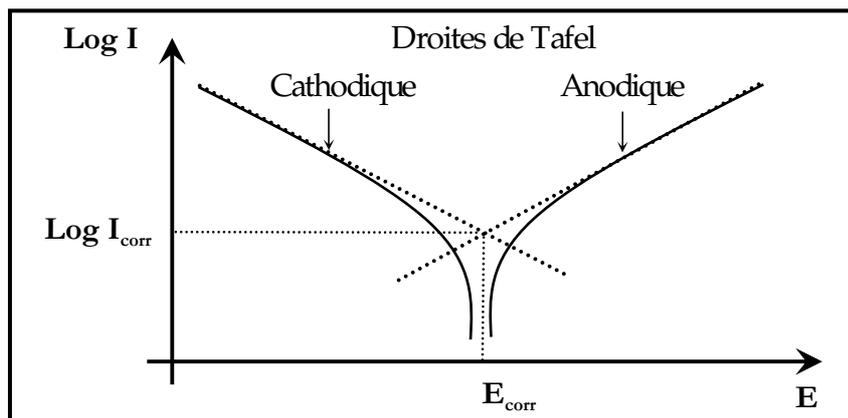


Figure 2.3. Courbes de polarisation en coordonnées semi-logarithmique et droites de Tafel d'un système redox à l'équilibre en l'absence d'une limitation par le transport de matière.

↳ **Cinétique de diffusion ou transport de matière (polarisation de concentration) :**
 Intervient lorsque la vitesse de diffusion d'une molécule ou d'un ion vers l'électrode limite la vitesse de réaction à l'électrode. Ce phénomène est rencontré notamment en milieu aéré où la consommation d'oxygène à l'interface métal/électrolyte n'est pas totalement compensée par le flux d'oxygène dissous venant du cœur de la solution. La réaction est alors limitée par le transport de matière. Dans ce cas, les courbes de polarisation font

apparaître un palier de diffusion auquel correspond un courant limite I_L . La vitesse de corrosion est alors égale à la densité du courant limite de diffusion ; elle est affectée par l'agitation de la solution ou de la rotation de l'électrode.

↳ **Cinétique mixte** : Grâce à une correction de la diffusion à l'aide de la formule : $1/I = 1/I' + 1/I_L$, où I est le courant mesuré, correspondant au processus mixte d'activation diffusion, I' le courant corrigé de la diffusion et I_L le courant limite de diffusion, on obtient une relation linéaire de type Tafel et I_{corr} est obtenu par extrapolation au potentiel de corrosion, comme dans le cas d'une cinétique d'activation pure.

Le tracé des courbes de polarisation permet de confirmer les indications données par l'évolution du potentiel de corrosion et de les préciser en distinguant l'influence de l'inhibiteur sur chacune des réactions élémentaires, anodique et cathodique, à l'électrode. Cette méthode permet d'estimer assez rapidement les vitesses de corrosion et sa mise en œuvre est relativement aisée dans le cadre d'un laboratoire (par l'utilisation d'un potentiostat). Il faut toutefois se rappeler que :

- les conditions d'adsorption de l'inhibiteur à la surface peuvent être modifiées par une polarisation croissante de l'électrode : le taux de recouvrement peut varier avec le potentiel appliqué, l'inhibiteur peut se désorber à un certain potentiel, etc. L'interprétation de la courbe $I = f(E)$ doit donc être faite en tenant compte de ces possibilités ;
- le courant de corrosion mesuré en présence de l'inhibiteur est rapporté à la surface géométrique de l'échantillon et ne donne pas nécessairement la densité de courant de dissolution vraie du métal, en particulier si l'adsorption de l'inhibiteur conduit à une localisation du processus de corrosion (taux de recouvrement θ).
- son principe repose essentiellement sur l'hypothèse selon laquelle les réactions anodiques et cathodiques occupent chacune la totalité de la surface et prend en considération le potentiel mixte et non pas le potentiel d'équilibre thermodynamique.

2.1.3. Mesure de la résistance de polarisation (méthode de Stern et Geary)

Egalement connue sous le nom de polarisation linéaire, la mesure de la résistance de polarisation consiste à faire un balayage de quelques millivolts ($\Delta E \sim 10 \text{ mV}$) au

voisinage du potentiel de corrosion et à déterminer le courant (ΔI) correspondant traversant le circuit extérieur. La pente de la droite $\Delta I = f(\Delta E)$ obtenue permet de calculer la résistance de polarisation R_p (inverse de la pente). Elle est définie par la formule de *Stern et Geary* [6], qui découle elle-même de l'équation de *Butler-Volmer* précédemment citée, selon la relation :

$$\left(\frac{\Delta E}{\Delta I} \right)_{E_{corr}} = R_p = \frac{b_a \times b_c}{2,303(b_a + b_c)} \frac{1}{I_{corr}} = \frac{k}{I_{corr}}$$

où I_{corr} est le courant de corrosion et b_a et b_c les pentes de Tafel anodique et cathodique. Cette méthode permet des mesures rapides en raison de la simplicité du principe. Elle est particulièrement adaptée à l'étude de l'efficacité inhibitrice de molécules dont l'effet n'est pas connu (tri de composés). Sa validité doit être vérifiée avec soin dans le cas particulier de chaque système étudié. Cette technique peut également permettre un suivi dans le temps du comportement de l'inhibiteur. Toutefois, son interprétation est très souvent délicate, du fait, d'une part de la détermination des coefficients b_a et b_c , et d'autre part, son application est limitée principalement au mécanisme d'activation.

Toutes les techniques stationnaires précédemment citées restent toutefois insuffisantes pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes (ce qui est le cas lors des processus d'inhibition). L'utilisation des techniques transitoires devient alors indispensable. Parmi ces techniques, la technique d'impédance électrochimique occupe une place privilégiée.

2.2. MÉTHODES TRANSITOIRES : LA SPECTROSCOPIE D'IMPÉDANCE ÉLECTROCHIMIQUE

2.2.1. Principe

Cette méthode consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel $\Delta E(t)$ en fonction de la fréquence f . En effet, les systèmes électrochimiques sont en général des systèmes non linéaires et non

stationnaires. Leur étude en régime dynamique périodique peut toutefois être effectuée autour d'un point de fonctionnement (E_0, I_0) , que l'on suppose quasi stationnaire, en utilisant des signaux de faible amplitude pour lesquels le comportement du système peut être linéarisé et pendant une durée déterminée au cours de laquelle il n'existe pas d'évolution observable du système. Dans ces conditions, le comportement du système peut être assimilé à celui d'un Système Linéaire Invariant dans le Temps (SLIT) (figure 2.4) [1-3].

Un SLIT est caractérisable expérimentalement par le graphe $H(\omega)$ de sa fonction de transfert $H(p)$ (p étant l'opérateur de Laplace) qui est indépendante de la forme et de l'amplitude du signal d'excitation utilisé pour son tracé. Le comportement d'un système électrochimique non linéaire est caractérisé par l'ensemble des graphes $H(\omega)$ de sa fonction de transfert mesurés le long de sa courbe courant-tension stationnaire. La fonction de transfert est l'impédance d'électrode $Z(\omega)$ lorsque le système est commandé en courant et l'admittance d'électrode $Y(\omega) = 1 / Z(\omega)$ lorsqu'il est commandé en tension.

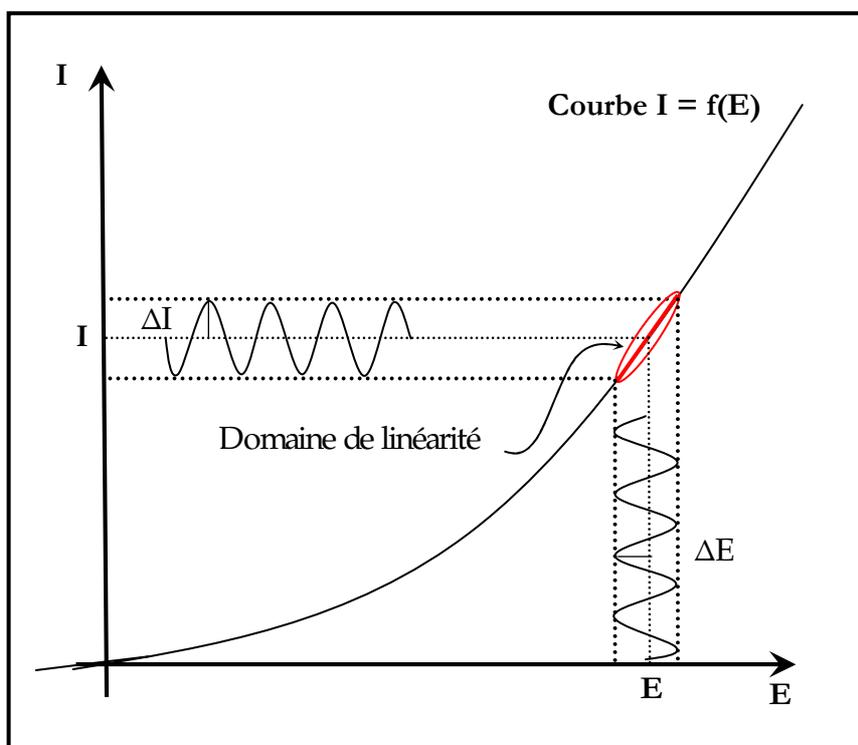


Figure 2.4. Principe de la linéarisation d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale autour d'un point de fonctionnement.

Le système électrochimique peut en effet être considéré comme une "boîte noire" qui réagit en émettant un signal $y(t)$ quand il est soumis à une perturbation $x(t)$ (figure 2.5). Les deux signaux sont alors reliés par une fonction de transfert $H(\omega)$ telle que :

$$Y(\omega) = H(\omega) X(\omega)$$

$X(\omega)$ et $Y(\omega)$ étant respectivement les transformées de Fourier de $x(t)$ et $y(t)$.

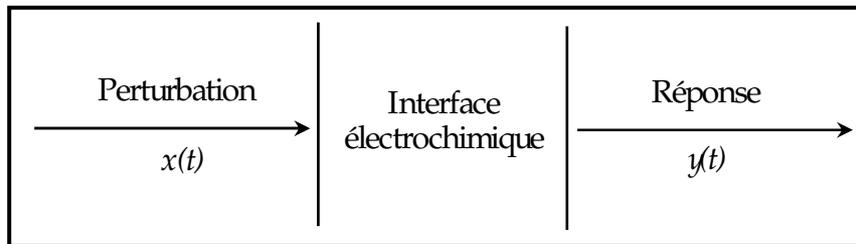


Figure 2.5. Schéma d'une fonction de transfert

Classiquement, la perturbation appliquée sur la composante continue de la tension est sinusoïdale. Elle est fournie par un générateur programmable en fréquence ; le dispositif expérimental étant le même que celui de la figure 2.1 mais comprend également un analyseur de fonction de transfert. L'expression totale de la tension est donnée par :

$$E = E_0 + |\Delta E| \sin(\omega t) ; \omega \text{ étant la pulsation } (\omega = 2\pi f)$$

La réponse en courant sinusoïdal obtenu après un temps de relaxation, se surimpose alors au courant continu de polarisation I_0 qui définit l'état stationnaire étudié, avec un déphasage φ entre ΔE et ΔI . Son expression est de la forme suivante :

$$I = I_0 + |\Delta I| \sin(\omega t + \varphi).$$

Pour chaque fréquence d'excitation, l'impédance $Z(\omega)$ autour du point de fonctionnement (I_0, E_0) se définit alors comme étant le rapport entre le signal de perturbation et la réponse associée :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = \frac{|\Delta E| e^{j\omega t}}{|\Delta I| e^{j(\omega t - \varphi)}} = |Z| e^{j\varphi}$$

L'impédance $Z(\omega)$ est un nombre complexe caractérisé par son module $|Z|$ et sa phase φ . Il peut être écrit sous la forme :

$$Z(\omega) = Z_{\text{Re}}(\omega) + j Z_{\text{Im}}(\omega) \text{ avec } j = \sqrt{-1}$$

$$|Z| = (Z_{\text{Re}}^2 + Z_{\text{Im}}^2)^{1/2}$$

$$\varphi = \tan^{-1} (Z_{Im}/Z_{Re})$$

L'analyse en fréquence de l'impédance électrochimique permettra de différencier les divers phénomènes élémentaires en fonction de leur fréquence caractéristique (ou constante de temps). Chaque processus perturbé revient à l'état stationnaire avec son propre temps de réponse. Les réactions partielles se produisant à l'interface électrode/électrolyte peuvent donc être différenciées les une des autres : Les phénomènes électrochimiques rapides (transfert de charge) sont sollicités dans le domaine des hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents (transport de matière : diffusion, adsorption) se manifestent à basses fréquences.

Plusieurs types de diagrammes sont utilisés pour représenter l'impédance électrochimique $Z(\omega)$. Le **diagramme de Nyquist** est obtenu en traçant dans le plan complexe l'impédance graduée en pulsation ω ou en fréquence. Les électrochimistes, à la différence des électriciens, portent l'opposé de la partie imaginaire de l'impédance $-Z_{Im}(\omega)$ en fonction de sa partie réelle $Z_{Re}(\omega)$. Les **diagrammes de Bode** (module et phase) sont eux obtenus en traçant respectivement $\log |Z(\omega)|$ et la phase en fonction de $\log(\omega)$ ou $\log(f)$. ces deux modes de représentation de l'impédance donnent des visualisations des résultats différentes mais restent complémentaires. La présentation de Bode sera préférée lorsque des informations observées à haute fréquence sont masquées par la représentation de Nyquist. Elle permet de mieux visualiser les points d'inflexion du module de l'impédance, les variations de phase ainsi que les différentes constantes de temps des phénomènes mis en jeu. A l'inverse, l'identification de certains phénomènes caractéristiques se déroulant à l'interface électrode de travail | électrolyte sera facilitée par la représentation de Nyquist qui permet de déterminer des paramètres tels que la résistance de l'électrolyte (R_e), la résistance de transfert de charge (R_t) et la capacité de double couche (C_{dc}).

L'impédance d'un système électrochimique, quel qu'il soit, peut en effet être assimilée par analogie à une impédance électrique. On peut donc associer à ce système un circuit électrique équivalent ou CEE où chaque phénomène physico-chimique se déroulant à l'interface métal | électrolyte peut être modélisé par un composant électrique.

Signalons toutefois que l'interprétation des diagrammes d'impédance expérimentaux par l'intermédiaire de CEE doit respecter deux conditions primordiales :

- tous les éléments du circuit doivent avoir une signification physique précise, associée aux propriétés physiques du système ;
- le spectre simulé à partir du CEE doit être le plus fidèle possible au spectre expérimental et l'erreur ne doit pas présenter de caractère systématique en fonction de la fréquence.

En régime dynamique, une interface électrode|électrolyte simple se comporte comme un condensateur appelé condensateur de double couche interfaciale et noté C_{dc} ; cette double couche étant décrite par trois principaux modèles : Helmutz, Gouy-Chapman et Stern [1,2]. Le comportement en régime dynamique d'une réaction redox en l'absence de gradient de concentration des espèces électroactives est donc analogue à celui du circuit électrique de la figure 2.6, appelé circuit de Randles généralisé.

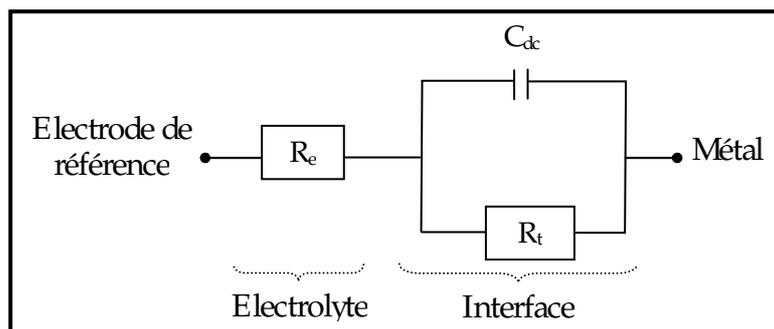


Figure 2.6. Circuit de Randles d'une interface électrochimique simple (cas d'une réaction redox avec transfert de charge sans diffusion).

Ce circuit comprend également la résistance de transfert de charges impliquées dans la dissolution (R_t), ainsi que la résistance de l'électrolyte (R_e) qui représente la chute ohmique dans l'électrolyte entre les électrodes de travail et de référence lorsqu'un courant passe. Notons que C_{dc} et R_t sont introduites en parallèle pour rendre compte du fait que le courant total traversant l'interface est la somme des contributions distinctes du processus faradique (courant faradique qui correspond au transfert d'électrons à travers l'interface et qui est dû aux réactions électrochimiques) et de la charge de double couche (courant capacitif qui est dû à la modification de la répartition des charges électriques à l'interface;

ce courant existe même en l'absence d'une réaction électrochimique à l'interface). Le graphe de Nyquist correspondant à ce circuit de Randles est représenté dans la figure 2.7.

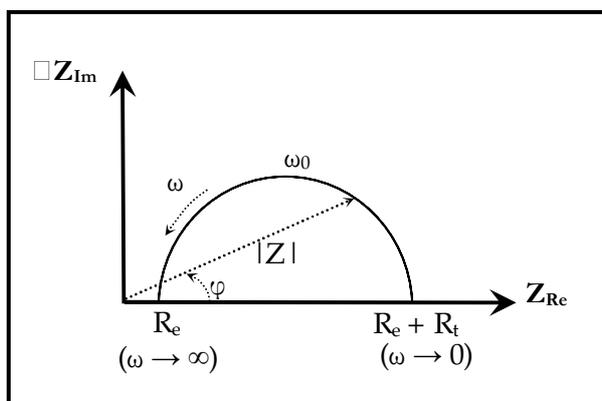


Fig. 2.7. Graphe de Nyquist d'un circuit RC parallèle (réaction avec transfert de charge sans diffusion). La flèche indique le sens des fréquences croissantes.

Pour les valeurs $\omega = 0$ et $\omega = \infty$, la partie imaginaire de l'impédance totale s'annule, ce qui permet de déterminer les valeurs de R_t et de R_e . La valeur de la capacité de double couche est quant à elle obtenue par l'équation : $C_{dc} = \frac{1}{\omega_0 R_t}$, avec $\omega_0 = 2\pi f_0$; f_0 étant la fréquence pour laquelle $-Z_{im}$ atteint un maximum sur le diagramme de Nyquist. Cette fréquence de coupure permet de définir les différentes constantes de temps du circuit.

2.2.2. Application aux études sur l'inhibition de la corrosion

Dans le cadre des études sur les inhibiteurs de corrosion, la spectroscopie d'impédance électrochimique permet, en particulier, de déterminer le mode d'action du produit. Toutefois, le mécanisme réactionnel correspondant au modèle de Randles précédemment cité ne tient compte ni du transport de masse, ni des phénomènes d'adsorption. Un circuit électrique équivalent plus réaliste doit alors être envisagé.

Dans le cas par exemple d'une simple adsorption sur le substrat, le spectre d'impédance est représenté dans le plan de Nyquist, par une boucle capacitive plus ou moins aplaniée, pouvant présenter un déphasage α par rapport à l'axe des réels (figure 2.8).

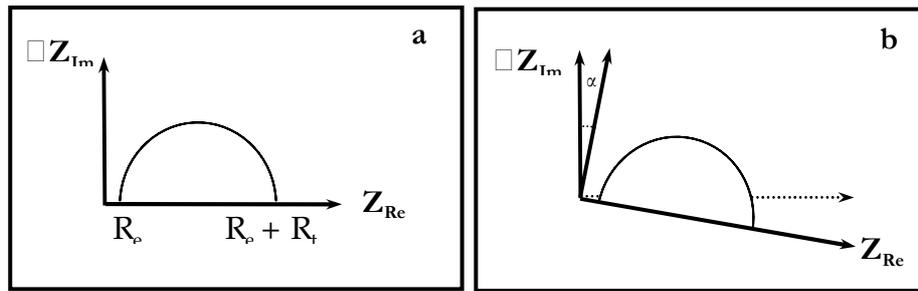


Figure 2.8. Déphasage α observé au niveau du diagramme de Nyquist :

a) cas idéal, en théorie pour une surface uniformément accessible ;

b) spectre obtenu dans la plupart des cas pratiques.

Le déphasage α , est attribué, dans la majorité des travaux, à des inhomogénéités de la surface de l'électrode (formation de produits de la corrosion, rugosité, présence d'impuretés, variations d'épaisseur ou de composition d'un film ou revêtement à la surface métallique) qui induisent une modification de la surface active de l'électrode [7-10] 17-23. C'est par un élément à phase constante CPE (Q) que l'on rend compte de ces inhomogénéités de surface par l'intermédiaire du coefficient n (compris entre 0 et 1).

L'impédance d'un tel élément est donnée par : $Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^n}$ où Q est une constante

réelle. Dans le cas idéal d'uniformité d'accès à la surface active (cas de l'électrode de mercure par exemple qui tout comme un liquide, est parfaitement lisse à l'échelle atomique), le coefficient n vaut 1 et la modélisation physique se traduit par un condensateur plan.

Le CEE représentatif du mécanisme d'adsorption est donné par la figure 2.9. Ce circuit est constitué de l'élément à phase constante (Q), utilisé pour rendre compte des inhomogénéités précédemment décrites, de la résistance de l'électrolyte (R_e), et de l'impédance faradique (Z_F) qui est composée d'un ou plusieurs élément de circuit, en série ou en parallèle selon le mécanisme réactionnel. Lorsque des phénomènes de transport interviennent par exemple, un ou plusieurs éléments de ce circuit sera une impédance de diffusion Z_D (appelée impédance de Warburg en l'absence de convection). Chaque impédance de diffusion correspond à une espèce électrochimique impliquée dans la réaction.

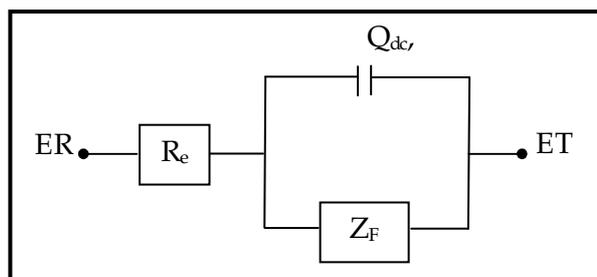


Figure 2.9. Circuit électrique équivalent proposé pour l'interface métal | électrolyte lors de l'adsorption d'un film inhibiteur (transfert de charge) ; ET : électrode de travail ; ER : électrode de référence.

L'adsorption progressive des molécules inhibitrices sur le substrat se caractérise sur le diagramme de Nyquist par une augmentation de la boucle capacitive, et donc une augmentation de R_t conjointement à une diminution de C_{dc} .

2.3. CONCLUSION

Différentes techniques électrochimiques sont utilisées pour étudier l'interface électrodes | électrolyte dans le cadre de l'inhibition de la corrosion humide. Ces techniques permettent d'appréhender l'étude selon deux points de vue. D'un point de vue phénoménologique d'abord, la caractérisation de l'adsorption est possible par suivi dans le temps du potentiel libre de corrosion caractéristique de la modification de l'interface. L'aspect plus quantitatif (courbes de polarisation, spectroscopie d'impédance,...) permet, quant à lui, d'accéder à des vitesses de corrosion et à des valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système (capacité de double couche, résistance de transfert de charge,...).

Comparées aux méthodes stationnaires, les mesures d'impédance apportent une analyse plus complète du mécanisme d'action de l'inhibiteur, puisqu'elles permettent de séparer les différents mécanismes intervenant lors du processus d'inhibition. Toutefois, leur exploitation est plus délicate puisqu'il est parfois difficile de trouver le circuit électrique équivalent correspondant le mieux à l'interface électrode | solution.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, *Cinétique électrochimique*, Hermann, Paris (1996).
- [2] D. Landolt, *Corrosion et Chimie de Surface des Métaux*. Traité des matériaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1993).
- [3] C. Gabrielli, Méthodes électrochimiques, mesures d'impédances, *Techniques de l'ingénieur 95*, traité Analyse et caractérisation, PE2210 (2002) 1.
- [4] C. Gabrielli, M. Keddam, H. Takenouti, *Matériaux & Techniques*, 95 (2007) 385.
- [5] F. Mansfeld, W. J. Lorenz, *Electrochemical impedance spectroscopy: application in corrosion science and technology*, Ravi Varma and J. R. Selman (ed.) (1991).
- [6] M. Stern, A.L. Geary, *J. Electrochem. Soc.*, 104 (1957) 56.
- [7] J.-B. Jorcin, M.E Orazem et al, *Electrochim. Acta*, 51 (2006) 1473.
- [8] C.A. Schiller, W. Strunz, *Electrochem. Acta*, 46 (2001) 3619.
- [9] F. Mansfeld, W. Kendug, J.W. Lorentz, *J. Electrochem. Soc.*, 132, 2 (1985) 290.
- [10] K. Juttner, *Electrochim. Acta*, 35 (1990) 1501.

CHAPITRE 3

CHAPITRE 3. ÉTUDE DE L'EFFET D'INHIBITION DU PYRIDINYL DI(PHÉNYLTHIOURÉE) VIS-A-VIS DE LA CORROSION DE L'ACIER XC38 EN MILIEU HCl 1 M

3.1. INTRODUCTION

En raison de leurs bonnes propriétés mécaniques et de leur faible coût, les aciers au carbone sont des matériaux qui sont largement utilisés dans l'industrie. Leurs applications s'étendent du bâtiment aux boîtes de conserves alimentaires, en passant par les composés électroniques ou les coques de certains bateaux. Les outils de coupe et les pièces couramment usinées sont également et en grande majorité constitués de métaux ferreux. Dans ce contexte, ces matériaux sont généralement soumis à de nombreuses sollicitations extérieures et agressives les rendant de fait, vulnérables face à la corrosion (échauffement, hydrodynamique,...). L'étude de l'inhibition de la corrosion acide de ces matériaux, constitue donc un domaine de recherche très attractif en raison de la large utilisation des solutions acides dans l'industrie, notamment dans les bains de décapage des métaux et pour le nettoyage des installations industrielles.

La majorité des inhibiteurs utilisés en milieu acide sont des composés organiques contenant des hétéroatomes tels que l'azote, le soufre et l'oxygène [1,2]. Les données existantes montrent que la plupart de ces composés agissent par adsorption à la surface du métal et que ce mode d'action dépend, entre autre, de la nature et la charge superficielle du métal, le type de l'électrolyte agressif et la structure chimique des inhibiteurs. Machu [3] recommande ainsi l'utilisation de composés contenant du soufre pour inhiber la corrosion en milieu sulfurique et de composés contenant de l'azote en milieu chlorhydrique. Les composés contenant à la fois de l'azote et du soufre seraient quant à eux meilleurs inhibiteurs que ceux contenant l'un de ces deux hétéroatomes seulement [4-6]. Parmi ces composés, les dérivés de la thiourée, qui sont largement utilisés

dans le domaine biologique et médical comme inhibiteurs de réactions ou comme composants de médicaments, se sont avérés d'excellents inhibiteurs de corrosion en milieu acide [7-9].

Dans ce cadre, nous nous sommes intéressés dans le présent travail à l'étude du rôle joué par le pyridinyl di-(phénylthiourée), un composé organique nouvellement synthétisé, sur l'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone en milieu acide chlorhydrique molaire. Pour y parvenir, nous avons utilisé des méthodes électrochimiques quasi-stationnaires telles que les polarisations linéaire et potentiodynamique. Certaines valeurs thermodynamiques du processus d'activation et d'adsorption ont également été calculées afin de déterminer le mode d'action de cet inhibiteur.

3.2. MATÉRIEL ET MÉTHODES

3.2.1. Inhibiteur testé

Le N-{ 6-[anilinothioamino]pyridin-2-yl} -N'-phénylthiourée que nous appellerons pour simplifier pyridinyl di-(phénylthiourée) ou PYDPTU (figure 3.1) a été synthétisé par une simple réaction d'addition entre le 2,6-diaminopyridine et le phénylisothiocyanate dans l'éthanol absolu à froid, conformément à la méthode décrite dans la littérature [10]. Le composé solide obtenu, de couleur jaune pâle, a été ensuite recristallisé, purifié dans un mélange d'eau et d'éthanol et caractérisé par spectroscopies RMN- ^1H et IR. Sa formule brute est $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{S}_2$ et sa masse molaire 379,5 g/mol.

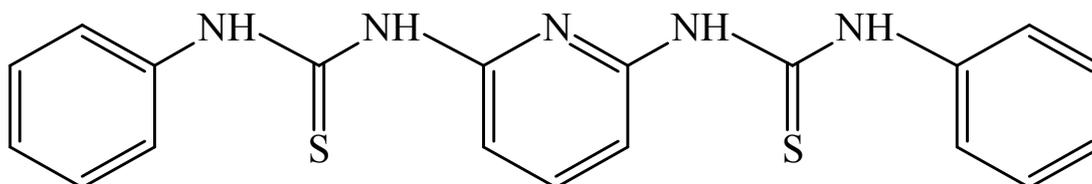


Figure 3.1. Structure du N-{ 6-[anilinothioamino]pyridin-2-yl} -N'-phénylthiourée.

3.2.2. Matériau utilisé

Le matériau étudié est l'acier au carbone XC38 dont la composition est donnée dans le tableau 3.1. Il s'agit d'un acier non allié qui est généralement utilisé dans la fabrication de moulage, arbre de transmission et petites pièces d'outillages.

Tableau 3.1. Teneurs en masse des impuretés présentes dans l'acier XC38.

Elément	C	Mn	Si	S	P	Fe
(%) massique	0,30-0,35	0,5-1,0	0,15-0,35	0,035	0,035	Balance

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

3.2.3. Préparation des solutions

La solution corrosive est une solution d'acide chlorhydrique molaire (HCl 1M), obtenue par dilution, avec de l'eau bidistillée, de l'acide commercial concentré à 37% (marque Prolabo ou Merck). En raison de la faible solubilité du PYDPTU dans l'acide chlorhydrique, l'inhibiteur est préalablement dissous dans 20 mL d'éthanol absolu (Merck) avant l'addition de 180 mL d'HCl 1 M. La gamme de concentration utilisée pour l'inhibiteur varie de $7,5 \cdot 10^{-6}M$ à $8 \cdot 10^{-5}M$.

3.2.4. Mesures électrochimiques

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

- une électrode de platine comme électrode auxiliaire ;

- une électrode au calomel saturé Hg/ Hg₂Cl₂/ KCl (ECS) comme électrode de référence. Cette dernière est munie d'un capillaire de Luggin dont l'extrémité est placée à proximité de l'électrode de travail afin de minimiser l'influence de la chute ohmique.
- l'acier XC38 comme électrode de travail. Cette dernière se présente sous la forme d'un disque que nous introduisons dans un porte échantillon en polytétrafluoroéthylène qui permet de délimiter une section plane (surface active étudiée égale à 0,5 cm²) et qui évite toute infiltration de l'électrolyte. Ce porte échantillon est disposé face à l'électrode auxiliaire.

Les mesures électrochimiques sont réalisées avec un montage comprenant un potentiostat Tacussel, type Radiomètre PGP 201, piloté par le logiciel Voltmaster 1 (figure 3.2). Les courbes intensité-potential ou courbes de polarisation de l'interface métal|solution sont obtenues en mode potentiodynamique ; le potentiel appliqué à l'échantillon varie de façon continue de -700 à -300 mV vs ECS, avec une vitesse de balayage de 30 mv.mn⁻¹. Nous avons choisi une vitesse de balayage relativement faible afin d'être en régime quasi-stationnaire. L'intensité du courant est mesurée entre l'électrode de travail et la contre- électrode de platine. Avant le tracé de ces courbes, l'électrode de travail est maintenue à son potentiel d'abandon pendant 60 minutes. Notons enfin qu'un bain thermostaté a été utilisé pour maintenir la température de la solution à la valeur désirée.

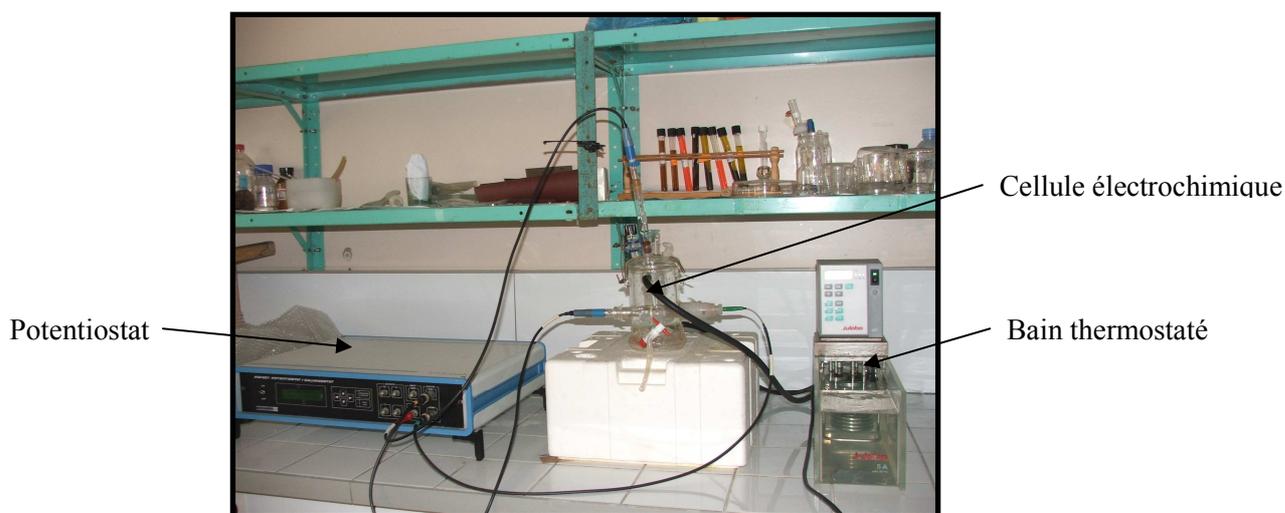


Figure 3.2. Photographie du dispositif de mesures électrochimiques

La détermination de la résistance de polarisation R_p , s'est faite dans les mêmes conditions que le tracé des courbes intensité-potentiel. La mesure est réalisée dans un intervalle de potentiel de ± 10 mV centré au potentiel d'abandon.

3. 3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.3.1. Mesures électrochimiques

3.3.1.1. Influence de la concentration de l'inhibiteur

Les courbes de polarisation cathodique et anodique de l'acier en milieu HCl 1 M à 25°C, en l'absence et en présence du PYDPTU à différentes concentrations, sont présentées dans les figures ci-dessous qui ont été séparées en deux groupes A et B pour plus de clarté.

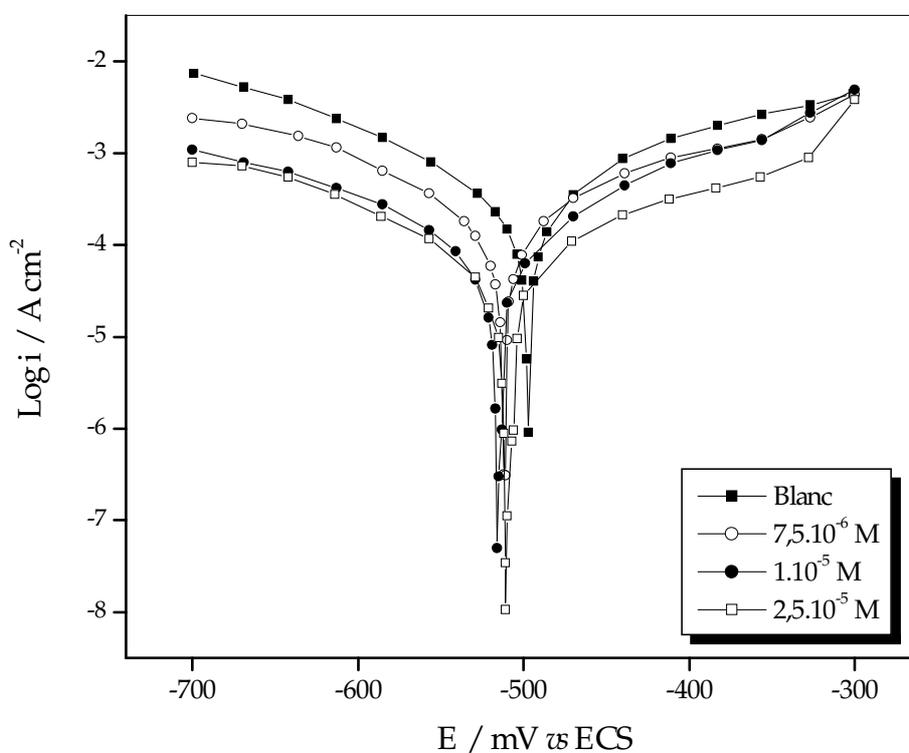


Figure 3.3 (A). Courbes de polarisation de l'acier XC38 dans HCl 1 M, obtenues à 25°C sans et avec addition de l'inhibiteur à des concentrations allant de $7,5 \cdot 10^{-6}$ à $2,5 \cdot 10^{-5}$ M.

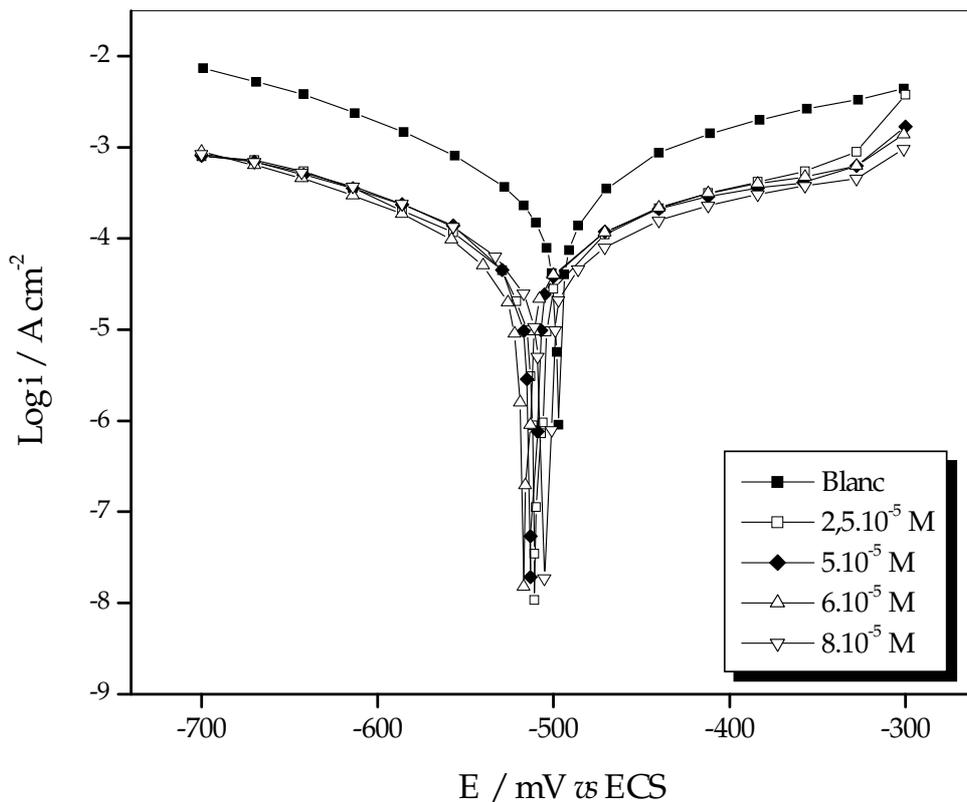


Figure 3.3 (B). Courbes de polarisation de l'acier XC38 dans HCl 1 M, obtenues à 25°C sans et avec addition de l'inhibiteur à des concentrations allant de $2,5 \cdot 10^{-5}$ à $8 \cdot 10^{-5}$ M.

Une première analyse de ces courbes montre, en plus du léger déplacement du potentiel libre vers des valeurs moins nobles, que l'ajout de l'inhibiteur en solution induit une diminution importante des deux courants partiels anodique et cathodique. Néanmoins, la diminution du courant de corrosion n'est pas proportionnelle à la teneur introduite en inhibiteur et une valeur "limite" du courant de corrosion est atteinte dès $2,5 \cdot 10^{-5}$ M en inhibiteur (figure. 3.3.B).

Le tableau 3.2 regroupe les valeurs des paramètres électrochimiques déterminées à partir des courbes de polarisation précédemment obtenues, à savoir la densité du courant de corrosion (i_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), la pente de tafel cathodique (b_c) ainsi que l'efficacité inhibitrice de corrosion ($P_{i_{\text{corr}}}$) qui est définie par :

$$P_{i_{corr}} (\%) = \left(1 - \frac{i'_{corr}}{i_{corr}} \right) \times 100$$

i_{corr} et i'_{corr} correspondent respectivement aux densités de courant de corrosion enregistrées en l'absence et en présence de l'inhibiteur à différentes concentrations. Ces densités ont été déterminées par extrapolation des droites cathodiques et anodiques de Tafel au potentiel de corrosion.

Les valeurs de la résistance de polarisation de l'acier, obtenues par polarisation linéaire dans HCl 1 M en l'absence et en présence du PYDPTU à différentes concentrations, ainsi que celles de l'efficacité inhibitrice qui en découlent, sont également reportées dans le tableau 3.2. La résistance de polarisation étant inversement proportionnelle au courant de corrosion (Cf. chapitre 2), l'efficacité inhibitrice P_{R_p} est déterminée par la relation suivante :

$$P_{R_p} (\%) = \left(1 - \frac{R_p}{R'_p} \right) \times 100$$

où R_p et R'_p sont les résistances de polarisation de l'acier sans et avec addition de l'inhibiteur.

Tableau 3.2. Efficacités inhibitrices et paramètres électrochimiques de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de l'inhibiteur à différentes concentrations et à 25°C.

C (mol.L ⁻¹)	$-E_{corr}$ (mV/ECS)	$-b_c$ (mV/dec)	i_{corr} (μ A/cm ²)	$P_{i_{corr}}$ (%)	R_p (Ω .cm ²)	P_{R_p} (%)
0	498	195	1459	–	34,0	–
7,5.10 ⁻⁶	512	193	693	52,5	72,0	52,8
1.10 ⁻⁵	516	200	274	81,2	112,0	69,6
2,5.10 ⁻⁵	510	200	244	83,3	204,7	83,4
5.10 ⁻⁵	506	215	277	81,0	182,9	81,4
6.10 ⁻⁵	516	219	248	83,0	195,9	82,6
8.10 ⁻⁵	513	206	222	84,8	212,9	84,0

L'analyse du tableau 3.2 et des courbes de polarisation précédemment obtenues nous permet de constater qu'en présence de l'inhibiteur :

➤ Les deux courants partiels anodique et cathodique sont diminués et les valeurs du potentiel de corrosion sont très légèrement déplacées vers des valeurs moins nobles. Ces observations confirment le caractère mixte de l'inhibiteur et montrent clairement que le PYDPTU réduit la dissolution anodique de l'acier (décrite par la réaction $Fe \leftrightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$) et retarde l'évolution de la décharge cathodique des protons H^{+} ($2H^{+} + 2e^{-} \leftrightarrow H_2$).

➤ La légère modification des pentes de Tafel cathodiques, en l'absence et en présence de l'inhibiteur, montre que la réaction de réduction des protons à la surface de l'acier n'est pas modifiée par l'addition du PYDPTU et qu'elle se fait selon un mécanisme d'activation pure. L'inhibiteur s'adsorbe 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 de nombreux travaux. Nous pouvons citer, à titre d'exemple, le comportement de l'acier dans l'acide chlorhydrique contenant des bases de schiff [11,12], des dérivés du thiadiazole [13, 14] ou du triazole [15], des colorants tels que le violet de méthylène [16], des acides carboxyliques tels que l'acide β indolacétique [17], etc.

➤ L'addition du PYDPTU au milieu corrosif conduit à une diminution importante des densités de courant cathodique. Cette dernière atteint toutefois une valeur limite dès la concentration $2,5 \cdot 10^{-5}$ M en inhibiteur.

➤ De la même manière, dans le domaine anodique, l'addition du PYDPTU se traduit par une diminution des densités du courant anodique. De plus, nous constatons pour toutes les concentrations étudiées du PYDPTU, la présence de deux portions linéaires dans le cas d'une forte polarisation anodique (potentiel appliqué à l'échantillon allant jusqu'à -200 mV/ECS) (figure 3.4). Dans la région des faibles potentiels de polarisation (faibles surtensions anodiques), la densité du courant anodique augmente avec le potentiel anodique appliqué avec une pente b_{a1} . Lorsqu'un potentiel de désorption E_d , [18], appelé

aussi potentiel de non polarisabilité (potentiel of unpolarizability) E_u par Heusler et Cartledge [19] ou E_1 par Bartos et Hackerman [20], est dépassé, le PYDPTU n'a pratiquement plus d'effet sur les courbes anodiques ; la densité de courant anodique croît alors rapidement et l'acier se dissout avec une pente égale à b_{a2} dans la région des surtensions élevées. Ce comportement a été largement documenté dans le cas de l'acier dans des solutions d'acide chlorhydrique [13,21-23]. La croissance rapide du courant anodique, après le potentiel E_d est attribuée à la désorption des molécules du PYDPTU adsorbées à la surface du métal. Ce qui indique clairement que le mode d'inhibition du PYDPTU dépend du potentiel d'électrode. Dans ce cas, le phénomène d'inhibition observé est généralement décrit comme étant dû à la formation d'une couche bidimensionnelle de l'inhibiteur adsorbé à la surface de l'électrode [24]. 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 du PYDPTU sont légèrement affectées par le recouvrement des molécules de l'inhibiteur. Ce résultat est en bon accord avec la littérature [23].

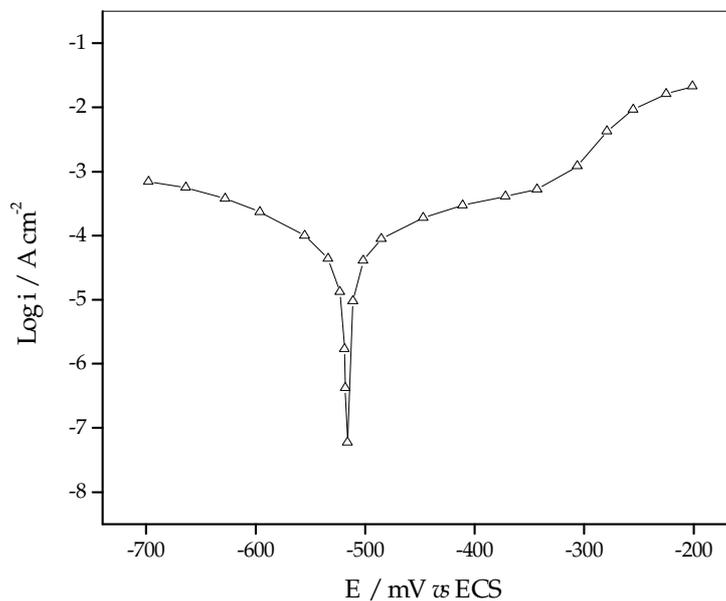


Figure 3.4. Courbe de polarisation de l'acier XC38, obtenue à 25°C dans HCl 1 M en présence du PYDPTU à 6.10^{-5} M, montrant le phénomène de désorption de l'inhibiteur vers -330 mV vs ECS.

La figure 3.5 représente les courbes de polarisation de l'acier XC38 dans HCl 1M au voisinage du potentiel de corrosion sans et avec addition du PYDPTU à différentes concentrations. Elle montre également que les densités de courant de corrosion (anodique et cathodique) diminuent d'une façon très importante en présence de l'inhibiteur et se stabilisent à partir de $2,5 \cdot 10^{-5}$ M en inhibiteur.

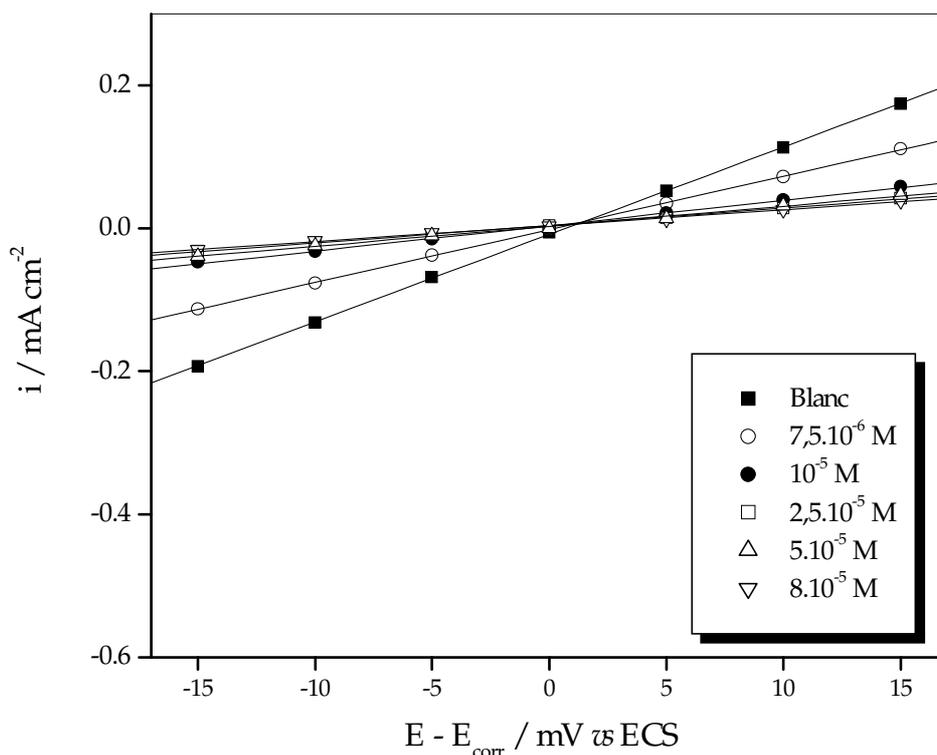


Figure 3.5. Courbes de polarisation tracées au voisinage du potentiel de corrosion de l'acier dans HCl 1 M, en l'absence et en présence de l'inhibiteur à différentes Concentrations et à 25°C.

L'évolution, avec la concentration du PYDPTU, du taux d'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 dans HCl 1M, obtenu à 25°C par les deux techniques électrochimiques d'investigation, est présentée dans la figure 3.6.

Ces résultats montrent que les efficacités inhibitrices estimées par polarisation potentiodynamique et par polarisation linéaire sont en très bon accord. L'efficacité inhibitrice $P_{i_{corr}}$ augmente avec la concentration de l'inhibiteur et atteint 84,8% à $8 \cdot 10^{-5}$ M.

Cette concentration correspond à la limite de solubilité du PYDPTU dans la solution corrosive étudiée, raison pour laquelle des concentrations plus élevées en inhibiteur n'ont pas pu être étudiées. Notons également qu'une bonne efficacité de l'inhibiteur est obtenue dès $2,5 \cdot 10^{-5}$ M en inhibiteur. La résistance de polarisation de l'acier ainsi que l'efficacité inhibitrice qui en découle augmentent également avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur pour atteindre respectivement $213 \Omega \text{ cm}^2$ et 84% à $8 \cdot 10^{-5}$ M.

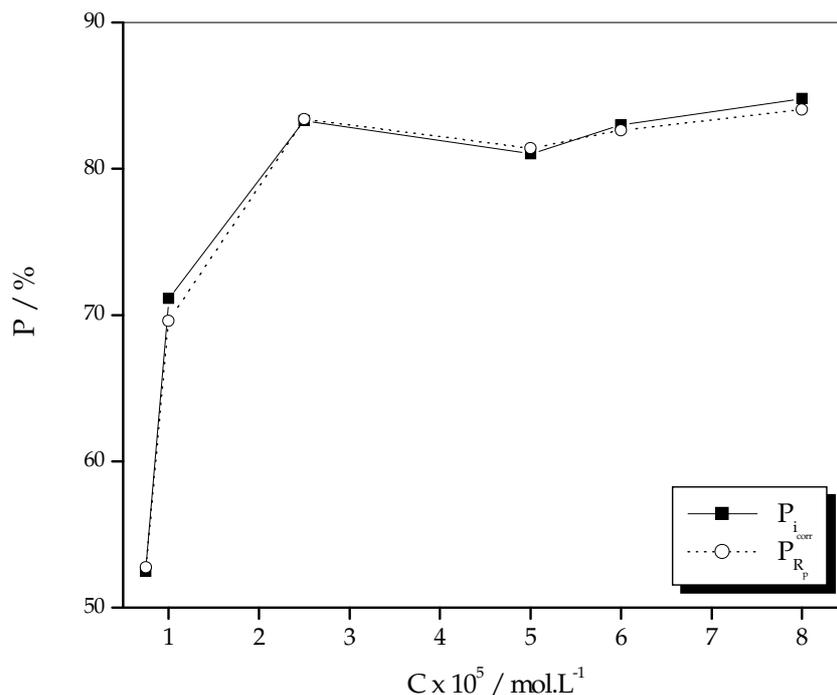


Figure 3.6. Evolution, avec la concentration du PYDPTU, du taux d'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 dans HCl 1M, obtenu par polarisation potentiodynamique et par résistance de polarisation à 25°C.

3.3.1.2. Influence du temps d'immersion

Le suivi de l'évolution de la résistance de polarisation de l'acier à différents temps d'immersion dans le milieu agressif sans et avec addition de l'inhibiteur permet d'avoir des notions importantes sur la stabilité du film ainsi formé lors du phénomène d'inhibition. Le tableau 3.3 regroupe les valeurs de la résistance de polarisation de l'acier XC38 dans HCl 1M ainsi que celles des taux d'inhibition qui en découlent en présence et en l'absence du PYDPTU à $5 \cdot 10^{-5}$ M et à différents temps d'immersion.

Tableau 3.3. Effet du temps d'immersion sur la résistance de polarisation de l'acier XC38 dans HCl 1M sans et avec addition du PYDPTU à 5.10^{-5} M et à 25°C .

Temps (heures)	R_p ($\Omega.\text{cm}^2$)		P_{R_p} (%)
	Acide seul	Acide + PYDPTU	
1	34,01	182,9	81,41
2	33,03	192,4	82,83
3	31,88	194,9	83,64
4	31,29	195,1	83,96

Les figures ci-dessous illustrent plus clairement l'évolution temporelle de la résistance de polarisation de l'acier XC38 dans HCl 1M ainsi que l'efficacité inhibitrice qui en découle en l'absence et en présence du PYDPTU à 5.10^{-5} M.

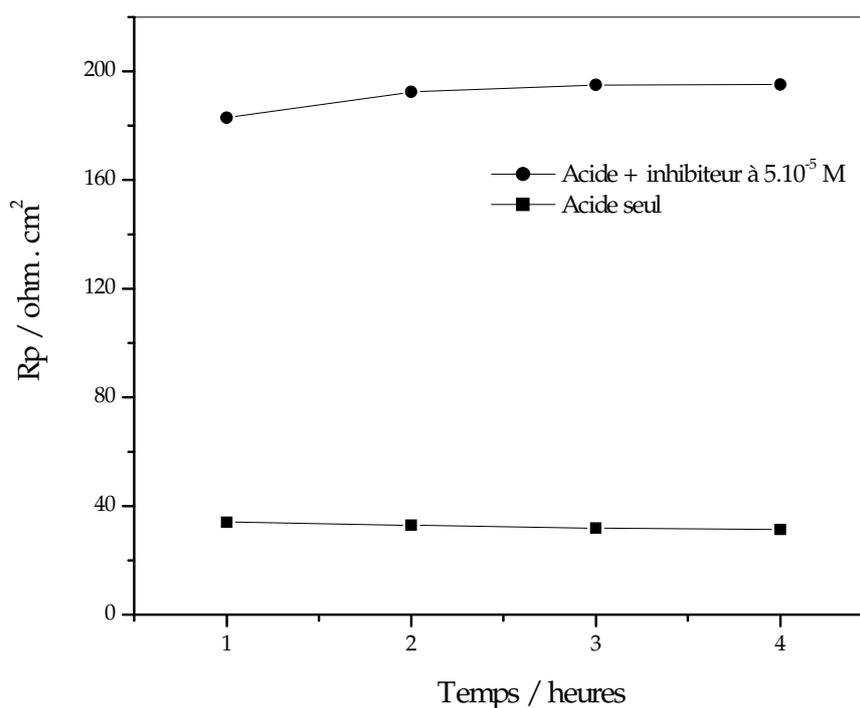


Figure 3.7. Evolution temporelle de la résistance de polarisation de l'acier XC38 dans HCl 1M en l'absence et en présence du PYDPTU à 5.10^{-5} M et à 25°C .

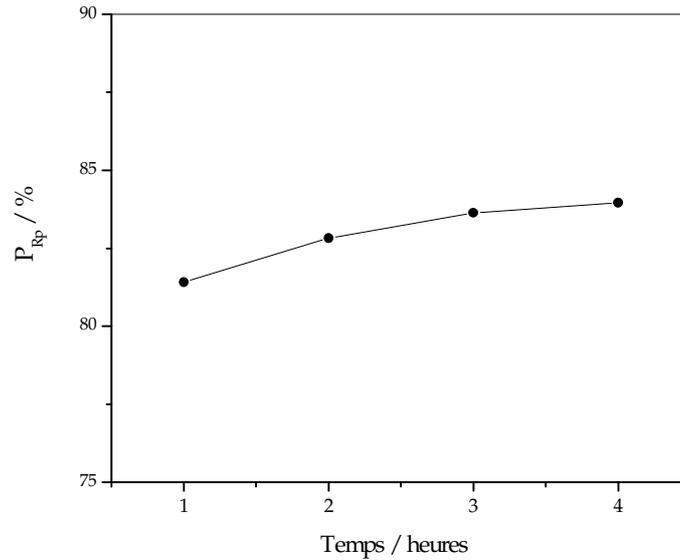


Figure 3.8. Evolution temporelle du taux d'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 dans HCl 1M en présence du PYDPTU à 5.10^{-5} M et à 25°C.

L'analyse de ces figures nous permet de constater qu'en présence de l'inhibiteur, la résistance de polarisation de l'acier ainsi que l'efficacité inhibitrice qui en découle, augmentent avec le temps d'immersion. Ce comportement est vraisemblablement dû au déplacement des molécules d'eau (molécules du solvant) par l'adsorption des molécules organiques de l'inhibiteur sur la surface métallique, d'où la formation d'un film stable et persistant diminuant ainsi la vitesse des réactions de dissolution.

3. 3.1.3. Influence de la température

La stabilité d'un inhibiteur de corrosion dans un milieu agressif et à des températures d'utilisation donnés, est très importante pour son application. Lors de décapages acides par exemple, 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 dans le cas de l'acier à 60°C dans les solutions d'acide chlorhydrique et à 90°C dans les solutions d'acide sulfurique [25]. De plus, lors de l'usinage mécanique (découpes, forages, perçages,...), des échauffements locaux, dus en

grande partie aux frottements des surfaces au niveau des pièces usinées ou des outils de coupe, sont constatés. Ces élévations de température peuvent avoir une incidence importante sur la formation du film inhibiteur. La température constitue en effet l'un des facteurs qui peuvent modifier simultanément le comportement des inhibiteurs et des substrats dans un milieu agressif donné [26]. L'augmentation de la température favoriserait ainsi la désorption de l'inhibiteur ainsi qu'une rapide dissolution des composés organiques ou des complexes formés, provoquant ainsi un affaiblissement de la résistance à la corrosion de l'acier [27].

L'influence de la température sur l'efficacité des inhibiteurs en milieu acide, a fait l'objet de nombreuses publications. Aljourani et coll. ont ainsi étudié l'effet de la température sur l'efficacité du benzimidazole et ses dérivés vis-à-vis de la corrosion d'un acier doux en milieu HCl 1 M dans l'intervalle 25-55°C [28]. Cette étude a révélé une diminution du pouvoir protecteur de l'inhibiteur avec une augmentation de la température. Soltani et coll. ont abouti aux mêmes constatations lors de leurs essais sur l'action inhibitrice de plusieurs bases de Schiff vis-à-vis de la corrosion d'un acier doux dans HCl 2 M dans l'intervalle 35-75°C [12]. Toutefois, et malgré le nombre important de travaux qui ont observé une diminution de l'efficacité inhibitrice avec la température [13,29-32], d'autres études ont constaté la tendance inverse [27,33,34]. Nous pouvons citer à titre d'exemple, l'étude menée par Bayol et coll. [21] qui ont ainsi constaté une augmentation avec la température de l'efficacité inhibitrice de l'hexaméthylènetétramine vis-à-vis de la corrosion de l'acier dans HCl 0,3 M, dans l'intervalle 20-50°C.

Afin d'élucider le mécanisme d'inhibition du PYDPTU, nous avons examiné l'influence de la température sur son efficacité inhibitrice. Pour cela, nous avons procédé à la mesure de la résistance de polarisation ainsi qu'au tracé des courbes intensité-potentiel de l'acier XC38 en l'absence et en présence du PYDPTU à différentes concentrations, dans un intervalle de température allant de 25 à 50°C. Les figures 3.9 et 3.10 présentent, à titre d'exemples, l'effet de la température sur les courbes de polarisation de l'acier en milieu HCl 1M, respectivement en l'absence puis en présence de $5 \cdot 10^{-5}$ M de PYDPTU. Pour les autres concentrations, les courbes ont les mêmes allures.

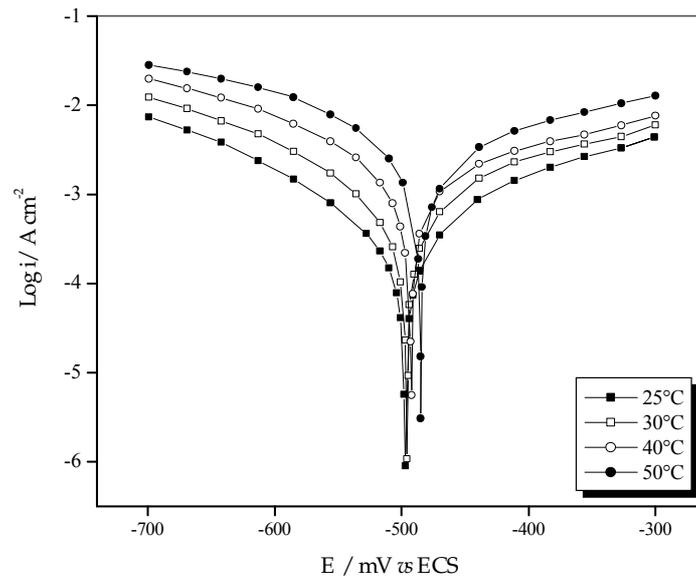


Figure 3.9. Courbes de polarisation de l'acier XC38 dans HCl 1M à différentes températures.

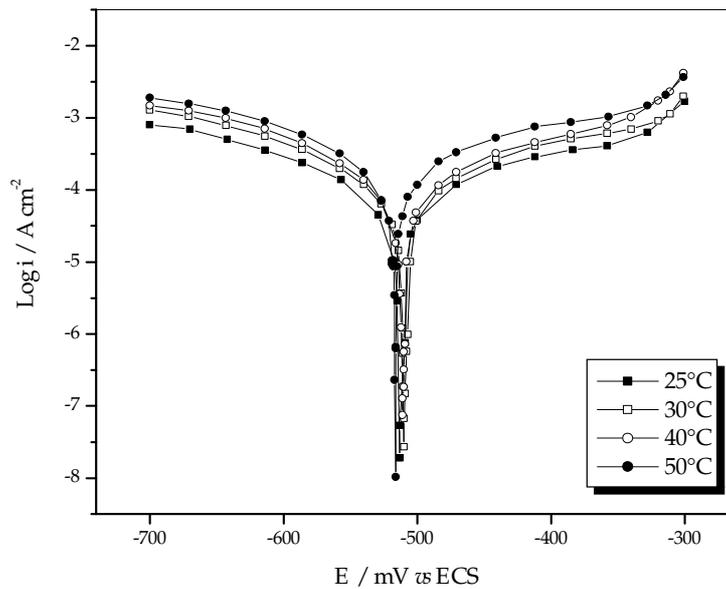


Figure 3.10. Effet de la température sur les courbes de polarisation de l'acier en milieu HCl 1M en présence du PYDPTU à 5.10^{-5} M.

Les valeurs des efficacités inhibitrices ainsi que celles des paramètres électrochimiques associées à la corrosion de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de

l'inhibiteur à différentes concentrations et à différentes températures sont rassemblées dans le tableau 3.4.

Tableau 3.4. Efficacités inhibitrices et paramètres électrochimiques de l'acier dans HCl 1 M en l'absence et en présence du PYDPTU à différentes concentrations et à différentes températures.

Conc. (mol/L)	T (°C)	$-E_{corr}$ (mV/ECS)	$-b_c$ (mV/dec)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	$P_{i_{corr}}$ (%)	R_p ($\Omega.\text{cm}^2$)	P_{R_p} (%)
Blanc	25	498	195	1459	–	34,0	–
	30	497	202	2624	–	19,2	–
	40	493	264	6622	–	9,2	–
	50	485	295	11912	–	5,0	–
$7,5.10^{-6}$	25	512	193	693	52,5	72,0	52,8
	30	510	199	717	72,7	64,8	70,4
	40	512	229	946	85,7	62,1	85,2
	50	505	215	1127	90,5	50,5	90,1
10^{-5}	25	516	199	421	71,1	111,8	69,6
	30	517	229	527	79,9	86,7	77,9
	40	517	200	607	90,8	73,6	87,5
	50	515	248	1052	91,2	55,4	91,0
$2,5.10^{-5}$	25	510	200	244	83,3	204,7	83,4
	30	512	222	307	88,3	128,3	85,0
	40	519	232	490	92,6	101,0	90,9
	50	516	246	695	94,2	69,6	92,8
5.10^{-5}	25	506	215	277	81,0	182,9	81,4
	30	510	233	378	85,6	122,4	84,3
	40	511	258	618	90,7	73,1	87,4
	50	516	216	723	93,9	64,4	92,2
6.10^{-5}	25	516	219	248	83,0	195,9	82,6
	30	516	199	280	89,3	138,7	86,2
	40	519	272	444	93,3	95,8	90,4
	50	528	282	530	95,6	86,5	94,2
8.10^{-5}	25	513	206	222	84,8	212,9	84,0
	30	504	221	249	90,5	194,9	90,1
	40	520	246	381	94,2	118,3	92,2
	50	531	294	417	96,5	112,9	95,6

L'analyse de ces résultats montre que :

- La température agit sur le mécanisme de réduction des H^+ à la surface de l'acier dans l'acide seul ou dans le cas des fortes concentrations de l'inhibiteur. Notons que la variation de la valeur de la pente cathodique est due au fait que cette dernière dépend de la température selon la relation $b_c = 2,303RT/(1-\alpha)nF$. Deux cas de figures peuvent cependant avoir lieu : soit cette variation est petite, dans ce cas la réduction des H^+ à la surface de l'acier se fait selon le même mécanisme d'activation pure dans tout le domaine de température exploré, soit la variation est importante et la température agit sur le mécanisme de réduction des H^+ .
- Le potentiel de corrosion se déplace globalement vers les valeurs positives en l'absence du PYDPTU et vers les valeurs négatives en sa présence.
- L'augmentation de la température provoque un accroissement de la densité de courant de corrosion et une diminution de la résistance de polarisation aussi bien en l'absence qu'en présence du PYDPTU. En effet, l'évolution des courants de corrosion dans la solution corrosive seule (HCl 1 M) présente une croissance régulière et rapide, confirmant une dissolution métallique croissante avec l'augmentation de la température. Toutefois, l'augmentation avec la température, du courant de corrosion en présence du PYDPTU, est largement plus faible que dans le cas du témoin. Ce résultat confirme que le PYDPTU est un bon inhibiteur dans l'intervalle de température choisi et que son efficacité inhibitrice augmente avec la concentration en PYDPTU dans tout le domaine de température étudié. Ce comportement a été expliqué par Ammar et El Khorafi [35] comme étant le résultat des interactions spécifiques entre la surface de l'acier et l'inhibiteur. De leur côté, Singh et coll. [36] considèrent que l'augmentation de la température produit une augmentation de la densité électronique autour des centres d'adsorption, ce qui explique la meilleure efficacité inhibitrice. Le même phénomène est expliqué par Putilova et coll. [37] comme étant dû à l'augmentation du taux de recouvrement de la surface par l'inhibiteur. Par conséquent, à un degré élevé de recouvrement de la surface, la diffusion à travers la couche contenant l'inhibiteur et les produits de corrosion devient l'étape déterminante du processus de dissolution du métal. Ivanov [38] considère enfin que l'augmentation du pouvoir protecteur avec la température est due au changement dans la nature du mode d'adsorption, l'inhibiteur est physisorbé à

basses températures, alors que la chimisorption est favorisée à mesure que la température augmente.

Les figures 3.11 et 3.12 représentent l'évolution en fonction de la température, du taux d'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 par le PYDPTU à différentes concentrations dans HCl 1 M, obtenu respectivement par polarisation potentiodynamique et par résistance de polarisation. Ces courbes montrent que l'efficacité inhibitrice, obtenue par ces deux méthodes d'investigation, augmente avec la température du milieu agressif. Ce résultat est en accord avec les travaux cités précédemment [21,27,33,34]. Notons enfin que pour les faibles concentrations, la température semble avoir un plus grand effet sur les taux d'inhibition.

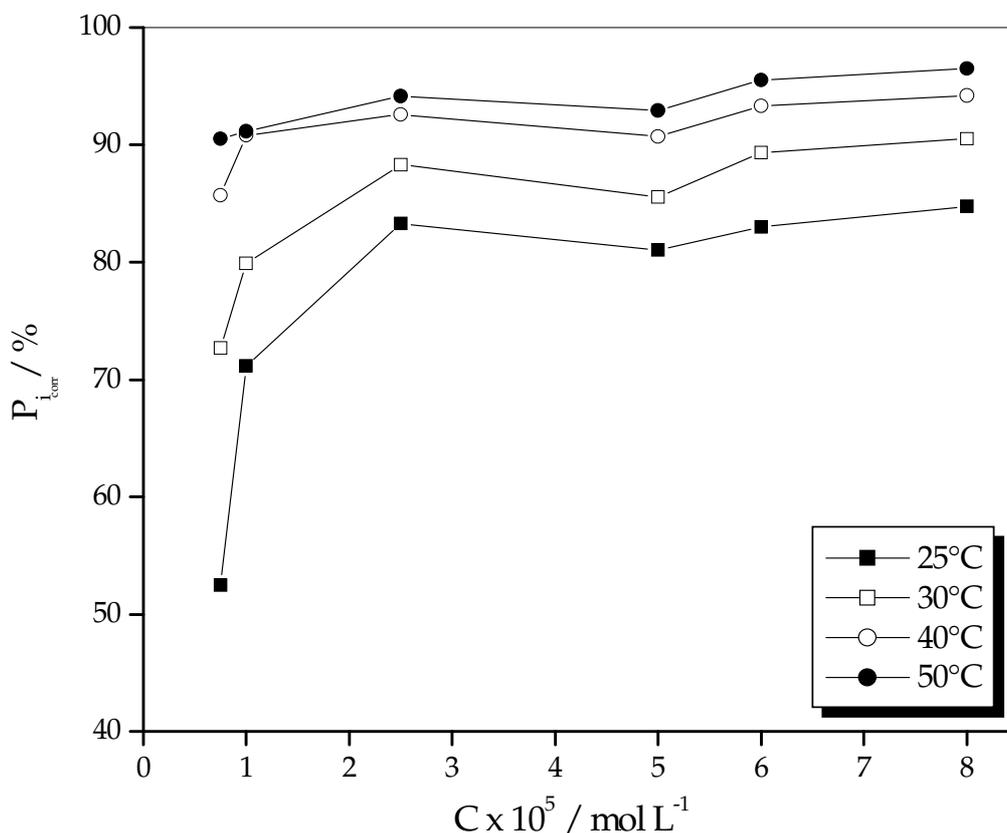


Figure 3.11. Evolution en fonction de la température, du taux d'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 par le PYDPTU à différentes concentrations dans HCl 1 M, obtenu par polarisation potentiodynamique.

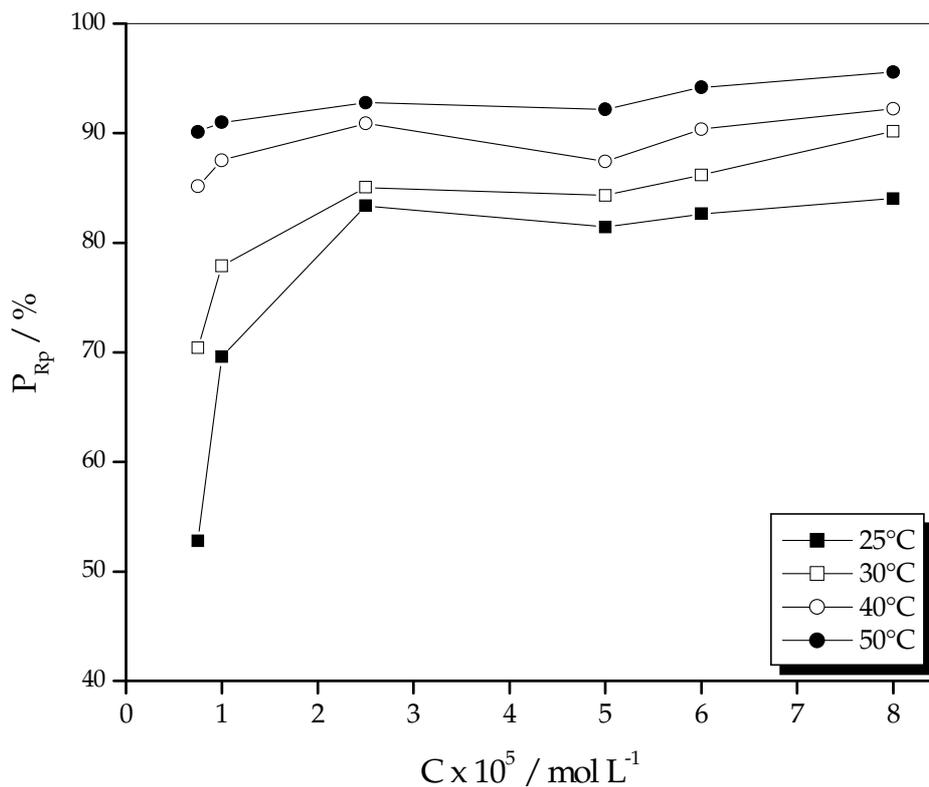


Figure 3.12. Evolution en fonction de la température, du taux d'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 par le PYDPTU à différentes concentrations dans HCl 1 M, obtenu par résistance de polarisation.

Dans cette étude, la dépendance de type Arrhenius observée entre le courant de corrosion et la température, nous a enfin permis de calculer la valeur de l'énergie d'activation du processus de corrosion (E_a), à différentes températures, en l'absence et en présence de l'inhibiteur, selon la relation [28,33] :

$$i_{corr} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

où i_{corr} est la densité du courant de corrosion (A.cm⁻²) ; A une constante (facteur pré-exponentiel) ; E_a l'énergie d'activation (kJ.mol⁻¹) ; R la constante des gaz parfaits (J.mol⁻¹.K⁻¹) et T la température absolue (K). Nous avons ainsi procédé au tracé de la variation du logarithme de la densité du courant de corrosion de l'acier XC38 dans HCl 1 M sans et avec addition du PYDPTU à différentes concentrations, en fonction de l'inverse de la

température absolue. La figure 3.13 représente un exemple des droites d'Arrhénius obtenues sans et avec addition du PYDPTU à $2,5 \cdot 10^{-5}$ M.

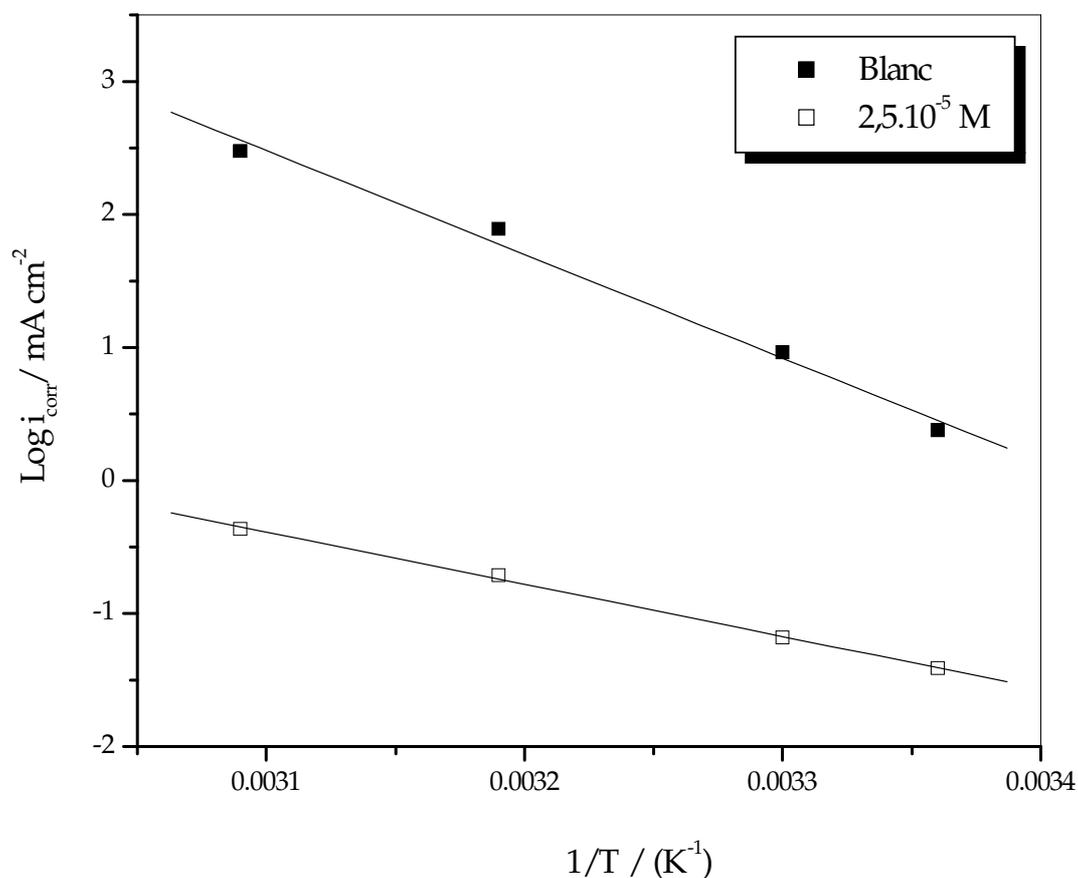


Figure 3.13. Effet de la température sur la vitesse de corrosion de l'acier XC38 dans HCl 1M sans et avec addition du PYDPTU à $2,5 \cdot 10^{-5}$ M.

Cette courbe montre que la variation $\text{Log}(i_{\text{corr}}) = f(1/T)$ est sensiblement linéaire et suit la loi d'Arrhénius aussi bien en l'absence qu'en présence de l'inhibiteur (r , le coefficient de corrélation est de 0,999). Ce résultat nous a permis de calculer les valeurs de l'énergie d'activation, du facteur pré-exponentiel mais également celle de l'enthalpie de dissolution ΔH_a à partir de la relation [39,40] :

$$\Delta H_a = E_a - RT$$

Les valeurs de E_a , du facteur pré-exponentiel A et de ΔH_a de dissolution de l'acier XC38 dans HCl 1 M en l'absence et en présence du PYDPTU aux autres concentrations testées, ont été déterminées de la même façon et sont regroupées dans le tableau 3.5 ci-

dessous. De plus, et à titre de comparaison, l'enthalpie d'activation ΔH_a a également été obtenue en se servant de l'équation [40] :

$$\text{Log}\left(\frac{i_{corr}}{T}\right) = \frac{-\Delta H'_a}{RT} + B$$

La figure 3.14 illustre un exemple de la variation de $\text{Log}(i_{corr}/T)$ en fonction de l'inverse de la température absolue, pour l'acier XC38 dans HCl 1M sans et avec addition du PYDPTU à $2,5 \cdot 10^{-5}$ M. La valeur de l'enthalpie d'activation obtenue à partir de la pente de la droite obtenue (r , le coefficient de corrélation est de 0,999) est reportée dans le tableau 3.5 qui regroupe également les enthalpies d'activation obtenues de la même façon pour les autres concentrations de l'inhibiteur.

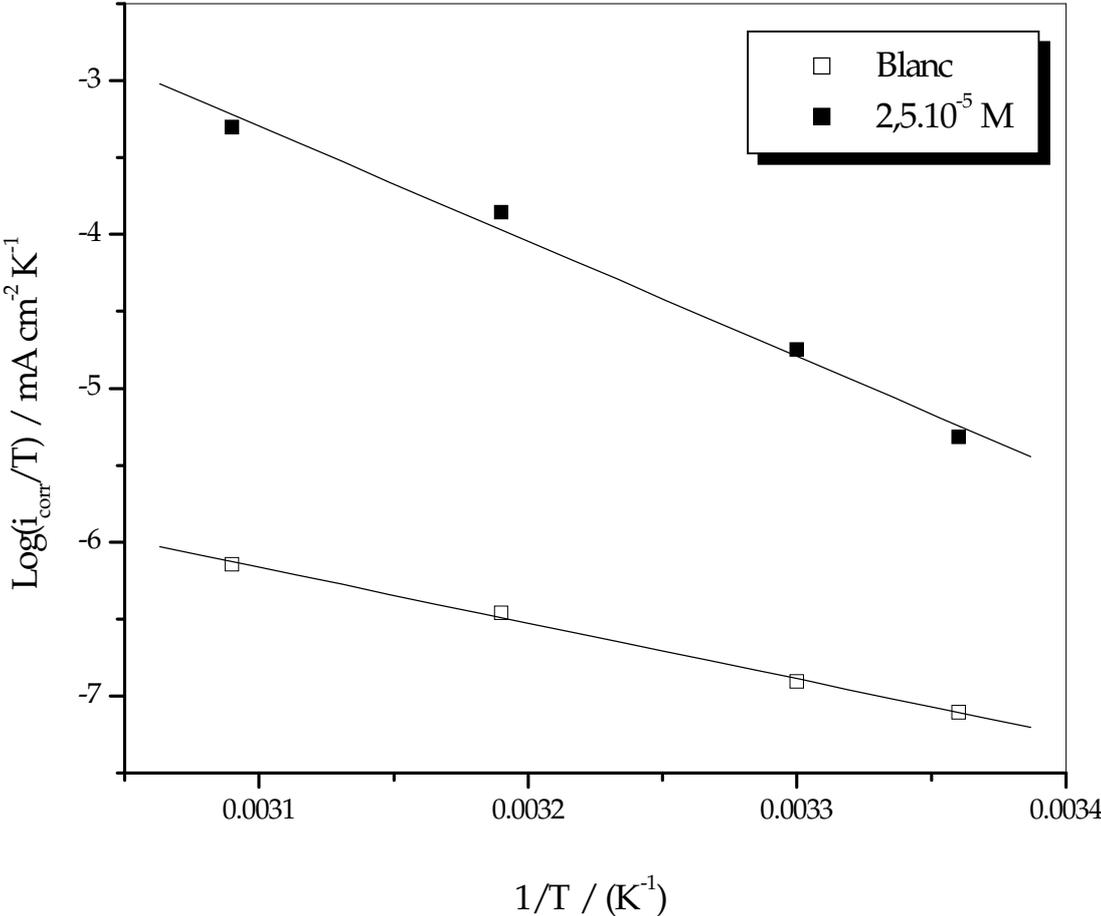


Figure 3.14. Variation de $\text{Log}(i_{corr}/T)$ en fonction de l'inverse de la température pour l'acier XC38 dans HCl 1M en l'absence et en présence du PYDPTU à $2,5 \cdot 10^{-5}$ M.

Tableau 3.5. Valeurs de E_a , du facteur pré-exponentiel A et des enthalpies d'activation ΔH_a et $\Delta H'_a$ de l'acier XC38 dans HCl 1M en l'absence et en présence du PYDPTU à différentes concentrations.

Concentration Mol.L ⁻¹	r	E_a (kJ.mol ⁻¹)	Facteur A (mA.cm ²)	ΔH_a (kJ.mol ⁻¹)	r'	$\Delta H'_a$ (kJ.mol ⁻¹)
Blanc	0,995	64,8	$3,73.10^{11}$	62,34	0,994	62,22
$7,5.10^{-6}$ M	0,989	15,95	423,03	13,47	0,984	13,37
1.10^{-5} M	0,963	26,10	$1,58.10^4$	23,62	0,958	23,51
$2,5.10^{-5}$ M	0,999	32,60	$1,29.10^5$	30,12	0,999	30,14
5.10^{-5} M	0,995	34,62	$3,43.10^5$	32,14	0,995	32,04
6.10^{-5} M	0,986	24,89	$5,74.10^3$	22,41	0,983	22,31
8.10^{-5} M	0,972	21,00	$1,07.10^3$	18,52	0,963	18,40

r et r' : coefficients de régression linéaire.

La comparaison des énergies d'activation obtenues en l'absence (E_a) ou en présence (E_a^{inh}) de l'inhibiteur permet de prévoir la dépendance du pouvoir protecteur de l'inhibiteur avec la température. En 1965, Radovici [41] proposa un classement des inhibiteurs reposant sur cette comparaison. Il distingue :

- Les inhibiteurs pour lesquels $E_a^{inh} > E_a$ 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 $E_a^{inh} < E_a$. 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 chimisorption (liaisons fortes). Gomma rappelle que pour Machu, les inhibiteurs de cette catégorie sont plus efficaces [42].
- Les inhibiteurs pour lesquels $E_a^{inh} = E_a$. Cette catégorie ne présente pas d'évolution du pouvoir protecteur avec la température ; très peu de composés appartiennent à cette catégorie.

Dans notre cas, les énergies d'activation obtenues en présence du PYDPTU à différentes concentrations, sont inférieures à la valeur de l'énergie d'activation obtenue dans le cas de l'acide seul. Cette dernière, égale à $64,8 \text{ kJmol}^{-1}$, est en accord avec les valeurs rapportées dans la littérature pour le fer et l'acier dans HCl 1 M, qui varient dans l'intervalle $58-88 \text{ kJmol}^{-1}$ et sont souvent centrées autour de $60,7 \text{ kJmol}^{-1}$ [32]. La diminution de l'énergie d'activation en présence de l'inhibiteur est attribuée par de nombreux auteurs à sa chimisorption sur la surface de l'acier [25, 40-43].

Par ailleurs, et selon l'équation d'Arrhénius, des valeurs basses du facteur pré-exponentiel A et des valeurs élevées de l'énergie d'activation induisent une baisse du taux de corrosion. Dans la présente étude, l'énergie d'activation est plus faible en présence du PYDPTU qu'en son absence ; la diminution du taux de corrosion de l'acier en présence de l'inhibiteur est donc gouvernée par la diminution du facteur pré-exponentiel qui reflète l'effet de la variation de l'entropie pendant le processus d'activation.

L'analyse du tableau 3.5 montre enfin que les valeurs de l'enthalpie d'activation de la réaction de dissolution de l'acier XC38 dans HCl 1M en présence du PYDPTU à différentes concentrations, sont plus faibles comparées au cas de l'acide seul. Le signe positif de ces enthalpies reflète la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier. Nous remarquons également que les valeurs de ΔH_a obtenues par les deux méthodes citées précédemment sont en très bon accord.

3.3.2. Isothermes d'adsorption

Comme nous l'avons vu précédemment, l'inhibition de la corrosion des métaux par les composés organiques est expliquée par leur adsorption. Cette dernière est décrite par deux principaux types : l'adsorption physique et la chimisorption. Elle dépend de la charge du métal, de sa nature, de la structure chimique du produit organique et du type d'électrolyte. L'adsorption physique exige la présence d'une surface métallique électriquement chargée et des espèces chargées dans la solution. Le processus d'adsorption chimique met en jeu un transfert ou un partage d'électrons entre les

molécules de l'inhibiteur et les orbitales "d" insaturées de la surface du métal permettant de former, respectivement, des liaisons datives et des liaisons covalentes. Le transfert d'électrons se fait généralement par l'intermédiaire des orbitales des molécules organiques ayant des électrons faiblement liés, mais il peut avoir lieu également via les électrons π des molécules possédant des liaisons multiples ou des noyaux aromatiques comme dans le cas du PYDPTU. Ce transfert est renforcé par la présence d'hétéroatomes ayant des paires d'électrons libres, comme c'est le cas dans la plupart des inhibiteurs organiques qui possèdent au moins un groupement fonctionnel considéré comme le centre actif de la chimisorption.

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

$$\theta_i = \frac{N_i}{N_0}$$

Plusieurs modèles théoriques ont été développés pour décrire les isothermes d'adsorption [2]. Le plus répandu, dû à Langmuir, sert généralement de base pour la représentation des phénomènes d'adsorption en phase aqueuse impliqués dans les processus de corrosion ou d'inhibition. Son utilisation suppose que la surface solide contient un nombre déterminé de sites d'adsorption et que chaque site ne contient qu'une seule espèce adsorbée ; de plus les molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles et tous les sites d'adsorption sont équivalents thermodynamiquement ; l'énergie d'adsorption est donc indépendante du taux de recouvrement de la surface θ , ce qui signifie que l'énergie d'adsorption est la même pour tous les sites. Dans ce cas, le taux de recouvrement de la surface du métal est relié à la concentration de l'inhibiteur par la relation :

$$\frac{\theta}{1-\theta} = KC_{inh}$$

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. Le réaménagement de cette relation donne :

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K} + C_{inh}$$

D'autres modèles d'isothermes d'adsorption tels que celui de Frumkin ou de Temkin permettent quant à eux de tenir compte des interactions (attraction ou répulsion) entre les molécules adsorbées à la surface. Dans ce cas, la variation du taux de recouvrement de la surface du métal est liée à la concentration de l'inhibiteur par les relations :

$$\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \times \exp(-2a\theta) = K_{ads} C_{inh} \quad (\text{Frumkin})$$

$$\exp(-2a\theta) = K_{ads} C_{inh} \quad (\text{Temkin})$$

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

Pour tracer une isotherme, le taux de recouvrement θ relatif à chaque concentration de l'inhibiteur doit donc être préalablement connu. Dans le cadre de notre étude, il a été montré précédemment que le PYDPTU agit par simple adsorption en bloquant les sites actifs du métal. Ainsi, la vitesse apparente de corrosion de l'acier inhibé est proportionnelle au rapport de la partie de la surface couverte, θ , et de celle non couverte ($1-\theta$) par l'inhibiteur. Le taux de recouvrement θ pour différentes concentrations de PYDPTU en milieu acide est déterminé à partir des équations suivantes [11,28,44] :

$$\theta = \frac{P_{i_{corr}} (\%) }{100} \Rightarrow \theta = 1 - \frac{i'_{corr}}{i_{corr}}$$

$$\theta = \frac{P_{R_p} (\%) }{100} \Rightarrow \theta = 1 - \frac{R'_p}{R_p}$$

où $P_{i_{corr}}$ et P_{R_p} sont les efficacités inhibitrices de corrosion, obtenues respectivement par polarisations potentiodynamique et linéaire ; i_{corr} et i'_{corr} sont les densités de courant de corrosion sans et avec addition de l'inhibiteur, déterminées par extrapolation des droites

cathodiques de Tafel au potentiel de corrosion et R_p et R'_p les résistances de polarisation de l'acier sans et avec addition de l'inhibiteur, déterminées par polarisation linéaire.

Les valeurs ainsi obtenues du taux de recouvrement de la surface métallique θ ont été utilisées pour déterminer l'isotherme correspondante au processus d'adsorption du PYDPTU. Pour y parvenir, les différentes isothermes citées ci-dessus ont été testées. Pour cela, les valeurs de θ ont été présentées graphiquement selon l'isotherme d'adsorption convenable. Le tracé de ces courbes a montré que seules les variations de C/θ en fonction de la concentration de l'inhibiteur, sont linéaires dans l'intervalle de températures exploré. Ces variations sont représentées dans les figures 3.15 et 3.16.

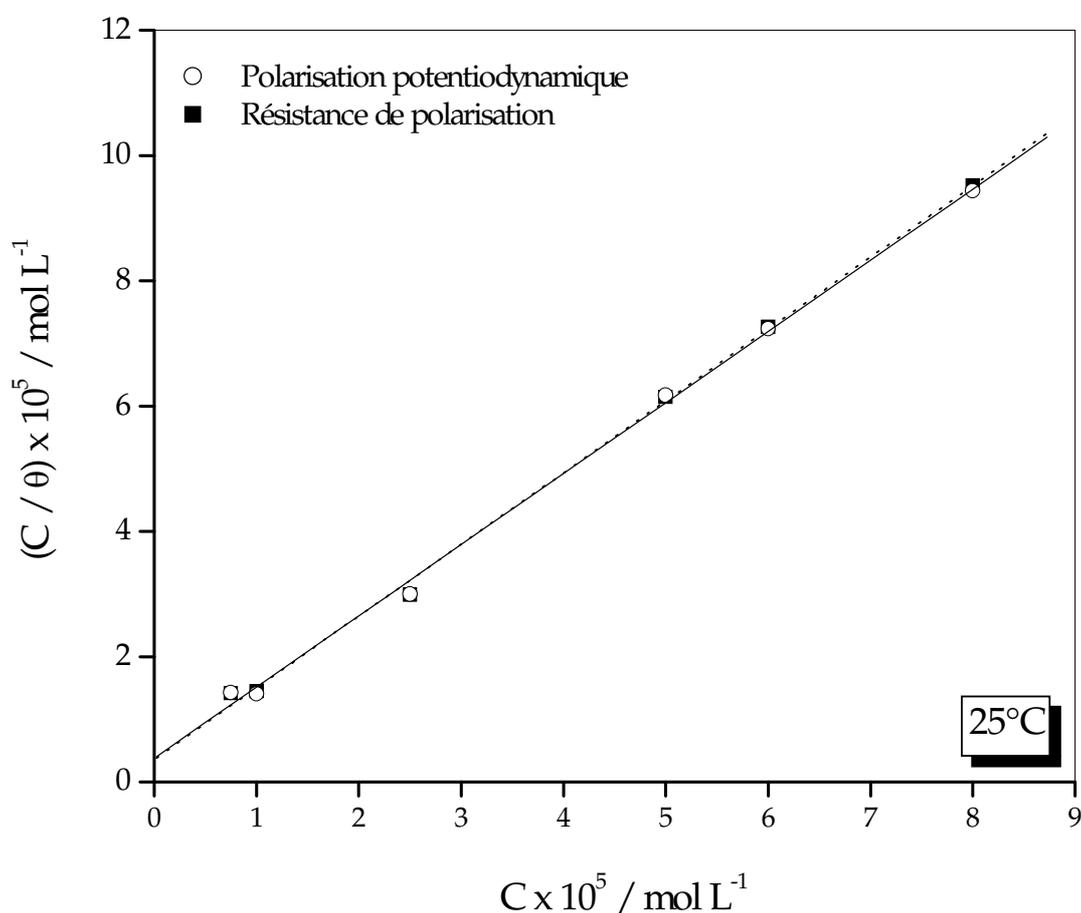


Figure 3.15. Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans HCl 1M en présence du PYDPTU à différentes concentrations, obtenu à 25°C par polarisations potentiodynamique et linéaire.

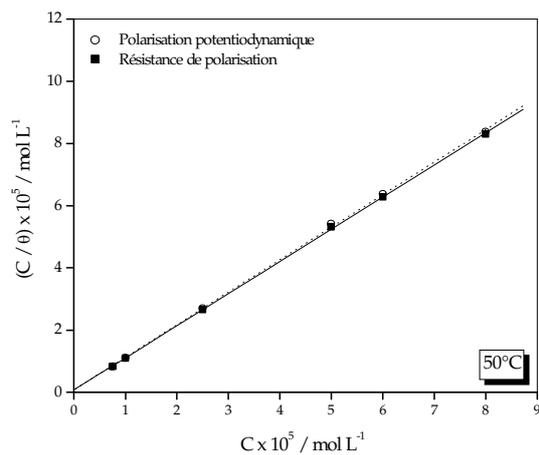
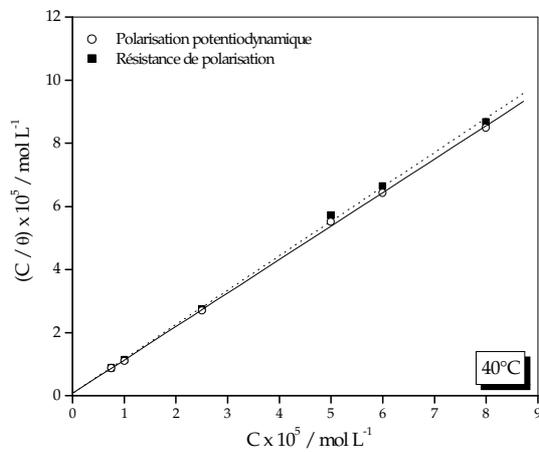
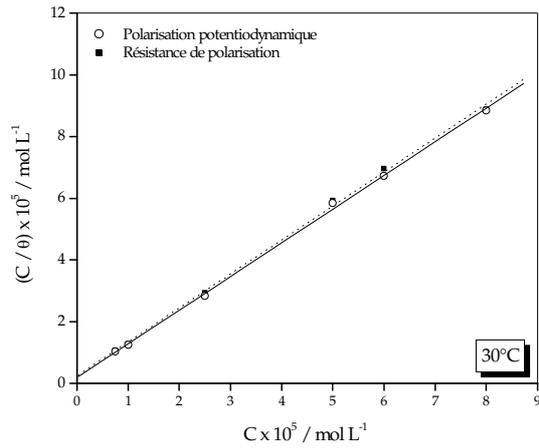


Figure 3.16. Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans HCl 1M en présence du PYDPTU à différentes concentrations, obtenu respectivement à 30, 40 et 50°C par polarisations potentiodynamique et linéaire.

L'analyse de ces figures montre que la variation du rapport C/θ en fonction de la concentration en inhibiteur est linéaire dans tout le domaine de température étudié, et ce pour les deux méthodes d'investigation utilisées. Ce qui indique que l'adsorption du PYDPTU sur la surface de l'acier en milieu HCl 1M obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Les coefficients de corrélation (R^2) sont tous proches de 1 ($>0,999$), confirmant la validité du modèle choisi. Toutefois, la déviation des valeurs des pentes des droites trouvées par rapport à l'unité (tableau 3.6 ci-dessous) est attribuée à l'existence d'interactions entre les espèces adsorbées à la surface du métal qui ne sont pas prises en compte lors de la dérivation de l'équation décrivant le modèle de l'isotherme de Langmuir [29,45], ou au fait qu'une seule molécule de PYDPTU occupe plusieurs sites actifs (pente supérieure à 1) [33,46,47]. Les valeurs des paramètres thermodynamiques (tableau 3.6) ont alors été calculées à partir du modèle de Langmuir modifié [29,33,47] :

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{n}{K'_{ads}} + nC_{inh}$$

Les valeurs corrigées du coefficient d'adsorption (K'_{ads}), déterminées par extrapolation des droites obtenues précédemment à l'axe C_{inh}/θ (figures 3.15 à 3.18), nous ont permis ensuite d'accéder aux valeurs de l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG_{ads}°) à partir de l'équation de Van't Hoff [17,34] :

$$K_{ads} = \frac{1}{55,5} \times \exp\left(\frac{-\Delta G_{ads}^\circ}{RT}\right)$$

où R est la constante des gaz parfaits en $J \text{ mol}^{-1}K^{-1}$ et T la température en K. la valeur 55,5 est la concentration de l'eau en solution (mol.L^{-1}).

L'énergie libre standard d'adsorption peut donc être calculée et sa variation en fonction de la température (figure 3.17) permet de calculer l'enthalpie standard d'adsorption (ΔH_{ads}°) ainsi que l'entropie standard d'adsorption (ΔS_{ads}°) par l'équation bien connue de Gibbs-Helmholtz [28,33,34] :

$$\Delta G_{ads}^\circ = \Delta H_{ads}^\circ - T\Delta S_{ads}^\circ$$

Le tableau 3.6 regroupe les valeurs des paramètres thermodynamiques d'adsorption, obtenues pour le PYDPTU en utilisant les différentes isothermes d'adsorption.

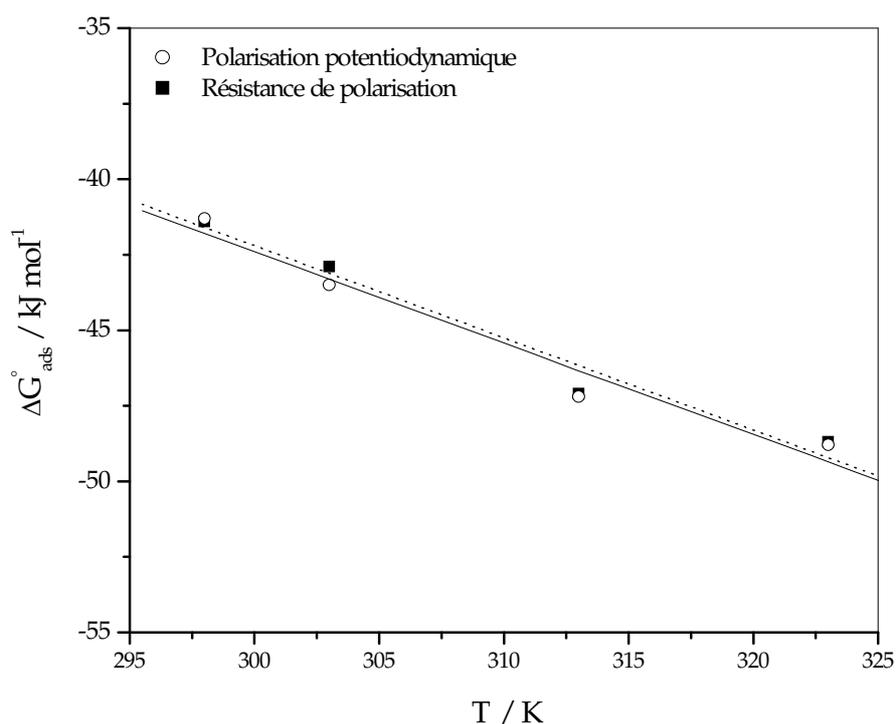


Figure 3.17. Variation en fonction de la température, de l'énergie libre d'adsorption du système étudié, obtenue par polarisations potentiodynamique et linéaire.

Tableau 3.6. Coefficients d'adsorption et paramètres thermodynamiques d'adsorption du PYDPTU sur l'acier XC38 dans HCl 1 M à différentes températures.

Mesure par	T (°C)	Pente	$K_{ads} \times 10^{-5}$ (L mol ⁻¹)	$K'_{ads} \times 10^{-5}$ (L mol ⁻¹)	ΔG_{ads}° (kJ mol ⁻¹)	ΔH_{ads}° (kJ mol ⁻¹)	ΔS_{ads}° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
a	25	1,14	2,69	3,07	-41,3	48,3	302
	30	1,09	5,20	5,67	-43,5		
	40	1,06	12,9	13,7	-47,2		
	50	1,03	13,3	13,8	-48,8		
b	25	1,15	2,79	3,21	-41,4	49,2	305
	30	1,10	4,09	4,50	-42,9		
	40	1,09	12,1	13,2	-47,1		
	50	1,05	13,0	13,7	-48,7		

a : Polarisation potentiodynamique.

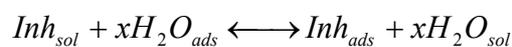
b : Résistance de polarisation

L'analyse de ces différents résultats montre que :

- Les valeurs des paramètres thermodynamiques d'adsorption, obtenues par polarisation potentiodynamique ou par polarisation linéaire, sont en très bon accord.
- L'évolution de l'énergie libre standard d'adsorption en fonction de la température (figure 3.19) est linéaire (les coefficients de corrélation sont supérieurs à 0,981), indiquant la bonne corrélation entre les différents paramètres thermodynamiques.
- Les valeurs du coefficient d'adsorption, déterminées par les deux méthodes électrochimiques d'investigation, sont élevées et varient de 3,07 à $13,8 \cdot 10^5$ L.mol⁻¹. Ces grandes valeurs du coefficient d'adsorption sont caractéristiques d'une forte adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier. Nous constatons de plus que ces coefficients augmentent avec la température. Ce résultat montre que les interactions entre les molécules organiques, adsorbées sur les sites cathodique ou anodique, et la surface du métal, deviennent de plus en plus fortes lorsque la température augmente. Les molécules de l'inhibiteur s'adsorbent donc de plus en plus fortement, ce qui explique l'augmentation de l'efficacité inhibitrice avec la température.
- Les valeurs obtenues de ΔG_{ads}° , sont négatives, ce qui indique la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique. Par ailleurs, les données de la littérature [21,28,34,48] montrent que des valeurs de ΔG_{ads}° voisines ou supérieures à -20 kJ.mol⁻¹ sont généralement liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et les charges du métal (physisorption). En revanche, des valeurs de ΔG_{ads}° voisines ou inférieures à -40 kJ/mole correspondent à un transfert de charges entre les molécules de l'inhibiteur et la surface du métal (chimisorption) avec formation de liaisons covalentes ou de coordination. Dans la présente étude, et en accord avec la littérature [34,49,50], les grandes valeurs de ΔG_{ads}° (plus négatives que -40 kJ.mol⁻¹) nous permettent d'avancer que le PYDPTU est fortement chimisorbé sur la surface de l'acier.

➤ D'une manière générale, un processus endothermique d'adsorption ($\Delta H_{ads}^{\circ} > 0$) est toujours attribué à la chimisorption alors qu'un processus exothermique d'adsorption ($\Delta H_{ads}^{\circ} < 0$) peut impliquer la physisorption et/ou la chimisorption [28,51-54]. Dans la présente étude, les valeurs de ΔH_{ads}° , déterminées par les deux méthodes électrochimiques d'investigation, sont positives et égales à 49,22 et 48,31 kJmol⁻¹. Ce résultat confirme donc le caractère endothermique et chimique de l'adsorption du PYDPTU sur la surface métallique.

➤ Par ailleurs, il est généralement bien connu que l'adsorption est un phénomène exothermique ($\Delta H_{ads}^{\circ} < 0$) qui s'accompagne d'une diminution d'entropie [2,55]. Or, les valeurs de ΔS_{ads}° obtenues dans la présente étude sont élevées et positives. En effet, en solution aqueuse, l'adsorption à l'interface métal|solution, de molécules organiques venant de la solution (Inh)_{sol}, est généralement accompagnée de la désorption de molécules d'eau déjà adsorbées sur la surface métallique (H₂O)_{ads}. Cette adsorption est donc considérée comme un phénomène d'adsorption substitutionnelle [28,56] comme le montre la réaction suivante :



x étant le nombre de molécules d'eau remplacées par la molécule de l'inhibiteur. Les valeurs positives de l'entropie d'adsorption sont ainsi attribuées à une augmentation du désordre qui est due à la désorption de plusieurs molécules d'eau de la surface du métal par l'adsorption d'une seule molécule de l'inhibiteur [13,17,57,58]. D'autres auteurs ont attribué ces valeurs positives de ΔS_{ads}° au processus d'adsorption substitutionnelle qui peut être due à l'augmentation de l'entropie du solvant et à une entropie plus positive (plus grande en valeur absolue) de désorption des molécules d'eau par rapport à celle d'adsorption de l'inhibiteur [29,58]. De la même façon, les valeurs positives de ΔH_{ads}° liées à l'adsorption substitutionnelle peuvent être attribuées à une enthalpie plus positive de désorption des molécules d'eau [59] par rapport à celle d'adsorption de l'inhibiteur.

Notons enfin que les valeurs de l'entropie et de l'enthalpie d'adsorption sont toutes les deux positives, la force d'entraînement pour l'adsorption de l'inhibiteur consiste donc

en une augmentation de l'entropie pendant le processus d'adsorption plutôt qu'à une diminution de l'enthalpie d'adsorption.

3.3.3. Mécanisme d'action du PYDPTU

L'étude bibliographique a montré qu'en milieu acide, l'inhibition de la corrosion des métaux par les composés organiques est généralement expliquée par leur adsorption. Cette dernière est décrite par deux principaux types : physique et chimique; et dépend de la nature et de la charge superficielle du métal, de la structure chimique de l'inhibiteur et du type d'électrolyte agressif.

Dans la présente étude, il a été montré que le PYDPTU s'adsorbe chimiquement sur la surface de l'acier XC38 avant d'agir par simple blocage de ses sites actifs. Plusieurs facteurs militent en faveur de la chimisorption de cet inhibiteur : l'énergie d'activation apparente qui diminue en présence de l'inhibiteur comparée à celle dans le cas de l'acide seul ; l'augmentation de l'efficacité inhibitrice avec la température ; les grands valeurs négatives de l'énergie libre d'adsorption ainsi que les valeurs positives de l'enthalpie d'adsorption. L'adsorption chimique des molécules de PYDPTU sur la surface de l'acier peut donc avoir lieu soit à partir des interactions entre les électrons π des noyaux aromatiques (groupements phényle et pyridinyle) de la molécule et les orbitales "d" vacantes des atomes de fer, soit par l'intermédiaire d'un partage des électrons libres des hétéroatomes, azote et soufre, existants dans la molécule avec la surface du métal. Notons toutefois que la liaison covalente avec le métal serait plus probablement formée avec les électrons libres de l'atome de soufre qui est plus grand donneur d'électrons (plus électronégatif) que l'atome d'azote [60].

3.4. CONCLUSION

Nous nous sommes intéressés dans le présent travail à l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 par le PYDPTU dans l'acide HCl 1M. Pour y parvenir, des méthodes électrochimiques telles que la polarisation linéaire et la polarisation

potentiodynamique ont été utilisées. Certaines valeurs thermodynamiques du processus d'activation et d'adsorption ont également été calculées afin de déterminer le mode d'action de cet inhibiteur. Cette étude a montré que :

➤ Le PYDPTU est un bon inhibiteur de la corrosion de l'acier en milieu acide, et cela même à très basse concentration. Son efficacité inhibitrice augmente avec sa concentration et atteint une valeur limite (autour de 84%) dès la concentration de $2,5 \cdot 10^{-5}$ M en inhibiteur. Le pouvoir protecteur de cet inhibiteur augmente également avec la température du milieu agressif et atteint 96% (moyenne des résultats trouvés par les deux méthodes d'investigation) à $8 \cdot 10^{-5}$ M et à 50°C .

➤ Le PYDPTU présente un caractère d'inhibition mixte dans HCl 1 M puisqu'il induit une diminution des deux courants partiels anodique et cathodique ainsi qu'un léger déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles. Il agit de surcroît par simple adsorption en bloquant les sites actifs de la surface de l'acier puisque son addition ne change pas le mécanisme de décharge des protons.

➤ L'étude thermodynamique a montré que l'adsorption de cet inhibiteur à la surface de l'acier suit le modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Les valeurs négatives de la variation de l'énergie libre (ΔG_{ads}) mettent en évidence la spontanéité de l'adsorption du PYDPTU, tandis que les valeurs positives de la variation de l'enthalpie d'adsorption (ΔH_{ads}) suggèrent un processus de nature endothermique.

➤ Plusieurs facteurs ont permis de mettre en évidence la nature chimisorptive de l'adsorption du PYDPTU : l'énergie d'activation apparente du processus de dissolution de l'acier qui est plus faible en présence de l'inhibiteur qu'en son absence ; l'augmentation de l'efficacité inhibitrice avec la température ; les grands valeurs négatives de l'énergie libre d'adsorption ainsi que les valeurs positives de l'enthalpie d'adsorption.

➤ Les résultats trouvés par polarisation linéaire et par polarisation potentiodynamique sont en très bon accord.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] C. Fiaud, *Inhibiteurs de corrosion*, Techniques de l'ingénieur, COR1005.
- [2] D. Landolt, *Corrosion et Chimie de Surface des Métaux*. Traité des matériaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1993).
- [3] W. Machu, *Proc. 3rd European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Ann. Univ. Ferrara, Italy, Suppl. n°5 (1971) 107.
- [4] R.L. Every (R.I. Chaque ?), O.L. Riggs, *Mat. Prot.*, 3, 46 (1964).
- [5] A. Singh, S. Chaudray, *Br. Corros. J.*, 31 (1996) 300.
- [6] G. Moretti, G. Quartone et al, *Br. Corros. J.*, 31 (1996) 49.
- [7] D. Shetty, P. Shetty et al, *Mater. Lett.*, 61, Issues 11-12 (2007) 2347.
- [8] S.M.A. Hosseini, A. Azimi, *Corros. Sci.*, 51 (2009) 728.
- [9] M.A. Quraishi, F.A. Ansari, D. Jamal, *Mater. Chem. and Physics*, 77 (2002) 687.
- [10] E.M. Shoukry, H.A. Bayoumi, M.M. Mostafa, *Transit. Metal Chem.*, 25 (2000) 73.
- [11] A. B. Da Silva, E. D'Elia et al, *Corros. Sci.*, 52 (2010) 788.
- [12] N. Soltani, M. Behpour et al, *Corros. Sci.*, 52 (2010) 1351.
- [13] R. Solmaz et al, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 312 (2008) 7.
- [14] M. Lebrini, M. Lagrenée, H. Vezin, *Corros. Sci.*, 47(2005) 485.
- [15] H. H. Hassan, E. Abdelghani, M. A. Amina, *Electroch. Acta*, 52, (2007) 6359.
- [16] H. Ashassi-Sorkhabi, D. Seifzadeh, M.G. Hosseini, *Corros. Sci.*, 50 (2008) 3363.
- [17] G. Avci, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 317, (2008) 730.
- [18] F. Bentiss, M. Bouaniss, B. Mernari et al, *J. Applied Electrochem.*, 32 (2002) 671.
- [19] K.E. Heusler, G.H. Cartledge, *J. Electrochem. Soc.*, 108 (1961) 732.
- [20] M. Bartos, N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.*, 139 (1992) 3428.
- [21] E. Bayol, K. Kayakırlmaz, M. Erbil, *Materials Chemistry and Physics*, 104 (2007) 74.
- [22] B. El Mehdi, B. Mernari, M. Traisnel et al., *Mater.Chem. Phys.* 77 (2002) 489.
- [23] Y. Feng, K.S. Siow, W.K. Teo et al, *Corros. Sci.*, 41 (1999) 829.
- [24] W.J. Lorentz et F. Mansfeld, *Corros. Sci.*, 31 (1986) 467.
- [25] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva et al., *Corros. Sci.*, 45 (2003) 33.
- [26] P. Bommersbach, C. Dumont-Alemamy et al., *Electroch. Acta*, 51 (2005) 1076.
- [27] F. Bentiss, M. Lebrini, M. Lagrenée, *Corros. Sci.*, 47 (2005) 2915.
- [28] J. Aljourani, K. Raeissi, M.A. Golozar, *Corros. Sci.*, 51 (2009) 1836.

- [29] Y. Abboud, A. Abourriche, T. Saffaj et al., *Desalination*, 237 (2009) 175.
- [30] Tebbji, H. Ouddad, B. Hammouti et al, *Applied Surface Science*, 241 (2005) 326.
- [31] G. Achary, H.P. Sachin et al, *Materials Chemistry and Physics*, 107 (2008) 44.
- [32] K. Tebbji, N. Faska, A. Tounsi et al, *Materials Chemistry and Physics*, 106 (2007) 260.
- [33] M. Behpour, S.M. Ghoreishi, N. Soltani et al, *Corros. Sci.*, 50 (2008) 2172.
- [34] H.H. Hassan, *Electrochimica Acta*, 53 (2007) 1722.
- [35] I.A. Ammar et F.M. El Khorafi, *Werkst. und Korros.*, 24 (8) (1973) 702.
- [36] D.D.N. Singh, R.S. Chadhary, B. Prakash et al, *Br. Corros. J.*, 14 (1979) 235.
- [37] L.N. Putilova et al., *Metallic Corrosion inhibitors*, Pergamon Press, NY (1960) 196.
- [38] E.S. Ivanov, *Inhibitors for Metal Corrosion in Acid Media*, Metallurgy, Moscow (1986).
- [39] M.A. El Morsi et A.M. Hassanein, *Corros. Sci.*, 41 (1999) 2337.
- [40] L. Larabi, O. Benali, Y. Harek, *Mater. Lett.*, 61 (2007) 3287.
- [41] O. Radovici, *Proc. 2th European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Ferrara (1965) 178.
- [42] G.K. Gomma, *Mat. Chem. Phys.*, 55 (1998) 131.
- [43] T. Szauer, A. Brandt, *Electrochem. Acta.*, 26 (1981) 1209.
- [44] M. Tariq Saeed, S.K. Ali, *Anticorros. Meth. Mater.*, 50 (2003) 436.
- [45] E.E.Oguzie, Y. Li et F.H. Wang, *J. Coll. Interf. Sci.*, 310 (2007) 90.
- [46] L. Larabi, O. Benali, Y. Harek, *Portug Electrochem. Acta*, 24 (2006) 337.
- [47] S. Cheng, S. Chen, T. Liu et al, *Mater. Lett.*, 61 (2007) 3276.
- [48] G. Moretti, F. Guidi, G. Grion, *Corros. Sci.*, 46 (2004) 387.
- [49] M. Outirite, M. Lagrenée, M. Lebrini et al, *Electrochimica Acta*, 55 (2010) 1670.
- [50] H.-L. Wang, H.-B. Fan, J.-S. Zheng, *Mater. Chem. Phys.*, 77 (2003) 655.
- [51] E.A. Noor, A.H. Al-Moubaraki, *Materials Chem. and Physics*, 110 (2008) 145.
- [52] M.A. Amin, *J. Appl. Electrochem.*, 36 (2006) 215.
- [53] W. Durnie, R. De Marco, B. Kinsella et al., *J. Electrochem. Soc.*, 146 (1999) 1751.
- [54] S. Sankarapapavinasam, F. Pushpanaden, M.F. Ahmed, *Corros. Sci.*, 32 (1991) 193.
- [55] V. Branzoi, F. Branzoi, M. Baibarac, *Mater. Chem. Phys.*, 65 (2000) 288.
- [56] J.O'M. Bockris, D. Drazic, *Electrochem. Acta*, 7 (1962) 293.
- [57] R. Solmaz, G. Kardas, M. Çulha et al., *Electrochimica Acta*, 53 (2008) 5941.
- [58] M.M. Saleh, *Mater. Chem. Phys.*, 98 (2006) 83.
- [59] H. Amar, J. Benzakour, A. Derja et coll., *Appl. Surf. Sci.*, 252 (2005) 6162.
- [60] A.B. TADROS, *J. Electroanal. Chem.*, 246 (1988) 433.

CHAPITRE 4

CHAPITRE 4. ÉTUDE DE L'EFFET D'INHIBITION D'UNE MONOCOUCHE AUTO-ASSEMBLÉE DE PYRIDINYL DI-(PHÉNYLTHIOURÉE) VIS-A-VIS DE LA CORROSION DE L'ACIER XC38 EN MILIEU HCl 1 M

Dans le précédent chapitre, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'action inhibitrice du pyridinyl di-(phénylthiourée) ou PYDPTU, sur la tenue à la corrosion de l'acier XC38 en milieu HCl 1M. Lors de cette étude, le métal a été immergé directement dans la solution corrosive contenant ou pas les molécules dissoutes de l'inhibiteur. Le présent chapitre est lui consacré à l'étude de l'effet d'inhibition d'une monocouche organique auto-assemblée du même inhibiteur, vis-à-vis de la corrosion de l'acier XC38 en milieu HCl 1M. La différence par rapport à la précédente étude réside donc dans la nature et par conséquent le mode d'action de l'inhibiteur qui, au lieu de molécules dissoutes, se présentera sous la forme d'un film préalablement auto-assemblé à la surface de l'électrode avant l'immersion de cette dernière dans l'électrolyte. En matière d'inhibition de la corrosion, les monocouches auto-assemblées, appelées couramment SAMs pour Self-Assembled Monolayers, ont en effet connu et connaissent des développements récents très prometteurs. Ce type de couches présentant une meilleure protection métallique et environnementale ainsi qu'une grande aptitude à la fonctionnalisation comparé aux couches adsorbées mais non structurées.

Les SAMs n'ayant pas fait l'objet de travaux antérieurs au laboratoire, ce travail se veut donc une première contribution à la compréhension de l'inhibition de la corrosion par les monocouches auto-assemblées. Dans cette perspective, nous commencerons par introduire brièvement ces monocouches avant de faire une synthèse bibliographique sur leurs applications récentes dans le domaine de l'inhibition de la corrosion. Nous exposerons enfin les résultats que nous avons obtenus lors de notre étude de l'effet d'inhibition de la monocouche auto-assemblée du PYDPTU, vis-à-vis de la corrosion de l'acier XC38 en milieu HCl 1M. L'étude du comportement à la corrosion et l'évaluation du pouvoir protecteur des films auto-assemblés obtenus ont été réalisées par

spectroscopie d'impédance électrochimique en plus des méthodes électrochimiques quasi-stationnaires utilisées dans le précédent chapitre, à savoir la polarisation linéaire et la polarisation potentiodynamique.

4.1. INHIBITION DE LA CORROSION PAR DES SAMs

L'étude des modifications de surfaces, et plus particulièrement des matériaux d'électrodes est un domaine en plein essor. Les modifications d'électrodes par voie organique ont des applications potentielles dans des domaines aussi variés que l'inhibition de la corrosion, l'électronique moléculaire, l'optoélectronique ou encore les biocapteurs [1-4].

Actuellement, pour préparer des films de molécules organiques, il existe de nombreuses techniques, qui diffèrent les unes des autres dans leur complexité et leur applicabilité. Le choix de la méthode de préparation d'une surface modifiée par une couche organique dépend de plusieurs facteurs, tels que les propriétés physicochimiques de la molécule même, la structure attendue du film ou encore la nature de la surface que l'on modifie. Les méthodes les plus simples d'adsorber des molécules organiques sur une surface sont toutes celles qui se développent à l'air, en particulier toutes celles qui partent d'une solution de la molécule même, comme les méthodes de Langmuir-Blodgett et celles des monocouches auto-assemblées [1,2]. Le présent travail étant consacré à l'étude de la tenue à la corrosion en milieu acide, d'une électrode modifiée par une monocouche auto-assemblée d'inhibiteur, nous allons donc faire un survol de la littérature sur ces monocouches et leurs applications dans l'inhibition de la corrosion.

4.1.1. Généralités sur les monocouches auto-assemblées

4.1.1.1. Définition

Une monocouche organisée est une couche d'épaisseur monomoléculaire où toutes les molécules prennent une orientation commune. Selon Schreiber [1], une monocouche

auto-assemblée est une monocouche organisée composée d'arrangements moléculaires ordonnés qui se forment par adsorption spontanée d'un surfactant possédant un groupement présentant une affinité spécifique pour un substrat. Cette définition est largement répandue, mais restreint les SAMs aux cas d'assemblages chimisorbés qui constituent, il est vrai l'immense majorité des systèmes étudiés ces dernières années. Dans ce cas, l'interaction de la molécule avec le substrat est une liaison covalente, ce qui confère une grande stabilité à la monocouche. Notons que les interactions entre les molécules elles-mêmes, qui peuvent être de nature covalente ou non-covalente selon la nature chimique de la molécule, accroissent également la stabilité de la structure.

La figure 4.1 montre la structure générale d'une SAM d'une molécule constituée d'une fonction d'accroche (appelée également groupement de tête ou groupement réactif) qui réagit par chimisorption avec un substrat ; d'un groupe fonctionnel terminal (ou groupe de queue) qui interagit avec la surface externe du film ; et d'un espaceur (généralement des chaînes alkyles) qui relie les groupes de tête et de queue du dépôt. Les interactions entre les groupes "espaceurs" des différentes molécules, telles que les forces de van der Waals et/ou la liaison hydrogène, accélèrent la formation du film auto-assemblé et contribuent à sa stabilité.

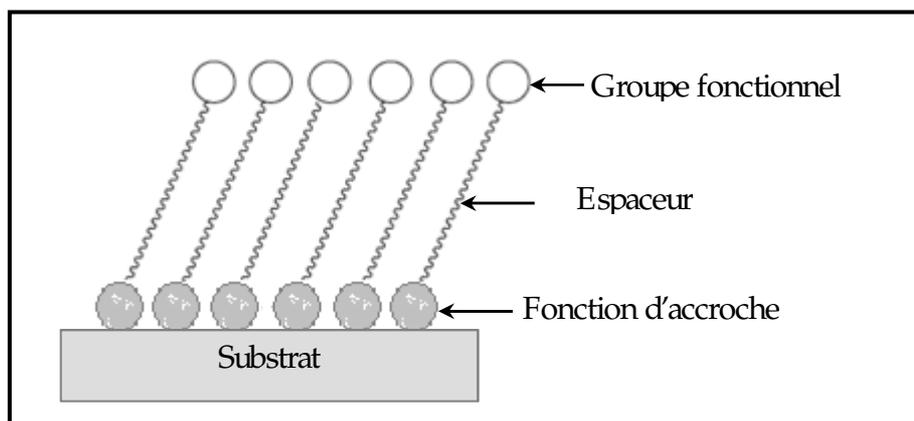


Figure 4.1. Représentation schématique d'une monocouche organisée idéale [1].

Les monocouches auto-assemblées sont devenues particulièrement attractives dans l'ensemble des films organiques pour leur grande simplicité de préparation et pour la flexibilité des propriétés que ces surfaces peuvent exhiber suite à des modifications de leur

composition moléculaire "Concept de Chimie Organique Modulable". En effet, la possibilité d'insérer des groupes fonctionnels différents à l'intérieur ou sur la partie terminale de ces monocouches permet de construire un grand nombre de surfaces ayant des propriétés mécaniques, chimiques et physiques différentes. On peut par exemple changer le groupement méthyle terminal $-CH_3$ d'une monocouche d'alcanethiols en groupement hydroxyle $-OH$. Cette simple transformation de la chaîne modifie les propriétés de la surface, passant d'hydrophobe à hydrophile [1]. D'ici vient le grand nombre d'applications de ces matériaux organiques dans les domaines de l'inhibition de la corrosion, des senseurs chimiques ou biologiques ou des nanotechnologies [1-4].

4.1.1.2. Méthodes de préparation

Il n'existe pas de protocole unique pour la préparation de ces films, puisque la variété des substrats et des molécules est grande. Toutefois, ces films sont généralement obtenus spontanément par simple immersion du métal dans une solution diluée de la molécule active dans un solvant approprié (figure 4.2) [1,5-8]. Le solvant le plus souvent mentionné dans la littérature est l'éthanol. Ce choix est guidé par des considérations liées à la solubilité des surfactants utilisés, qui à l'origine étaient essentiellement des alcanethiols à longue chaîne, peu solubles en milieu aqueux. C'est ce solvant qui a donc été choisi dans la présente étude.

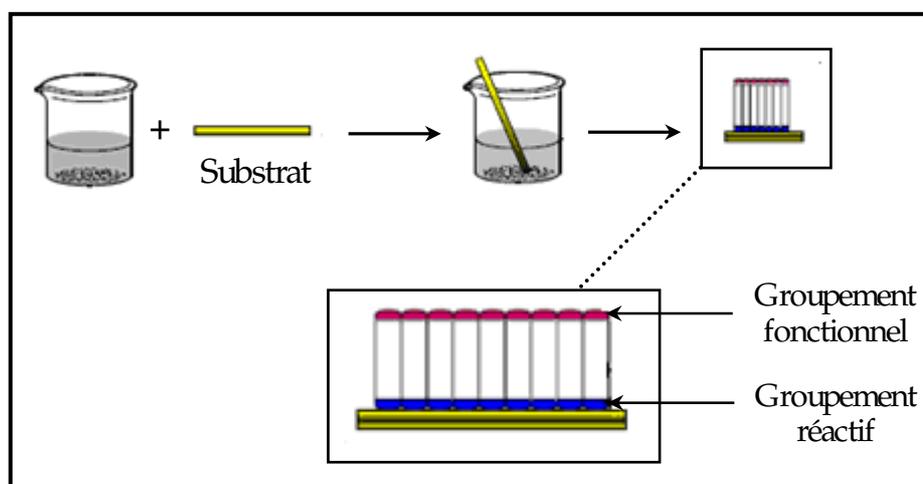


Figure 4.2. Formation spontanée de monocouches auto-assemblées par immersion du substrat dans une solution de molécules actives.

Par ailleurs et quelle que soit la méthode de préparation des SAMs, il faut tenir compte, en plus de la nature du solvant, de plusieurs autres facteurs expérimentaux qui influencent généralement le processus d'auto-assemblage, tels que la morphologie du substrat, sa propreté, la pureté de la solution de la molécule à adsorber et sa concentration, le temps d'auto-assemblage, la température, etc. Tous ces éléments sont à pondérer afin de former des couches compactes et bien organisées [8].

4.1.2. Application au domaine de l'inhibition de la corrosion

Les honneurs de l'origine de la recherche sur l'adsorption de monocouches auto-assemblées reviennent à Irving Langmuir et Katharine Burr Blodgett qui furent les premiers à observer l'adsorption de molécules organiques à la surface de métaux tels que le tungstène et le platine pour former des couches minces adsorbées physiquement. Leurs travaux en chimie de surface furent récompensés par le prix Nobel de chimie en 1932 [9].

Les premiers travaux publiés retraçant la formation de couches minces auto-assemblées formées de molécules bien orientées, compactes et adsorbées chimiquement, sont probablement ceux de Bigelow et coll. [10]. La découverte de la formation de SAMs à partir de molécules ayant une fonction thiol revient elle à Nuzzo et Allara [11] qui ont montré la facilité d'obtention des SAMs d'alcanethiolate sur or par simple immersion du substrat d'or dans une solution diluée de dialkyldisulfure. Depuis, et tirant parti des performances de nouvelles techniques d'analyse, l'intérêt pour ces monocouches n'a cessé de croître et de nombreux travaux ont été faits et d'autres sont en cours quant à la préparation et la caractérisation de ces matériaux, ainsi que la mise au point de nouveaux couples "molécule/substrat" en vue du développement de nouvelles applications liées à leurs propriétés optiques, électrochimiques, optoélectroniques, mécaniques ou chimiques.

Compte tenu des différents constituants d'une monocouche auto-assemblée, nombreux sont les différents types de SAMs décrits dans la littérature. Les systèmes les plus étudiés à ce jour sont à base de composés soufrés qui ont tendance à s'auto-assembler sur des métaux tels que l'or, l'argent, le cuivre et le platine [12]. Parmi ces composés, les alcanethiols déposés sur un substrat d'or constituent en quelque sorte un

"archétype" des monocouches auto-assemblées et servent de modèle pour la description de systèmes plus complexes.

Dans ce contexte, les premiers essais d'application des SAMs dans le domaine de l'inhibition de la corrosion ont été rapportés dans le cas d'alcanethiols déposés sur du cuivre [13-18] ou du fer [19-22]. Toutefois et comparé à l'or qui est le substrat le plus utilisé pour la réalisation de SAMs, seules quelques études, chinoises en particulier, ont été consacrées à la formation de SAMs sur des métaux ferreux puisque ces derniers sont actifs et s'oxydent facilement dans les conditions ambiantes [23-25].

Parmi ces études, nous pouvons citer les travaux de Ma et coll [26] qui ont étudié l'effet d'inhibition de monocouches auto-assemblées du 1-méthyl-5-mercapto-1,2,3,4-tétrazole (MMT) vis-à-vis de la corrosion d'un substrat de fer en milieu H_2SO_4 0,5M. Les SAMs ont été préparées par immersion directe du métal dans une solution de molécules actives à 10^{-3} M et 10^{-2} M dans de l'eau tridistillée (pH=2 et pH=6,5). Le temps d'immersion ou d'auto-assemblage variait de 15 minutes à 12 heures. Les résultats ont montré que les SAMs formées protégeaient efficacement le fer de la corrosion (efficacité inhibitrice de 98%) et que la concentration de l'inhibiteur, le pH de la solution ainsi que le temps d'auto-assemblage influent sur la formation du film inhibiteur.

Dans la même équipe de recherche, Feng et coll. [27] ont abouti aux mêmes constatations dans leur étude de la protection contre la corrosion du fer par des SAMs de 2-mercaptobenzothiazole. Ils ont en effet rapporté que les molécules inhibitrices s'adsorbaient spontanément sur la surface et formaient des SAMs compactes et denses qui se sont avérées de bons inhibiteurs de la corrosion du fer en milieu H_2SO_4 0,5 M. L'efficacité inhibitrice dépendait là aussi de la concentration de l'inhibiteur ainsi que du temps d'auto-assemblage. Les mêmes auteurs ont rapporté dans d'autres études la formation effective de SAMs de composés tels que les n-alkylamine [28] et les dérivés du tétraphénylporphyrine [29,30] qui protégeaient efficacement le fer de la corrosion en milieu H_2SO_4 0,5 M.

Toujours dans l'équipe chinoise de Feng et Chen, d'autres monocouches auto-assemblées ont été préparées à partir d'autres dérivés azolés. Liu et coll. [31] ont ainsi montré une très bonne tenue à la corrosion en milieu H_2SO_4 0,1 M d'un substrat de fer pur modifié par une SAM à base de 3-Alkyl-4-amino-5-mercapto-1,2,4-triazole (efficacités inhibitrices allant de 83 à 91% pour des temps d'immersion allant de 15 min à 4 h). Zhou et coll. [32] ont à leur tour étudié l'effet d'inhibition de la monocouche auto-assemblée du 2-mercapto-5-méthyl-1,3,4-thiadiazole, vis-à-vis de la corrosion du fer en milieu H_2SO_4 0,1 M désaéré. Le temps d'immersion variait de 0,5 à 35 h. Les résultats ont montré que les molécules inhibitrices formaient bien par adsorption un film stable à la surface du fer qui le protégeait efficacement de la corrosion (efficacité inhibitrice de 95%). Zhang et coll. [33] ont enfin montré la formation effective sur un substrat de fer, de SAMs d'imidazole et de ses dérivés qui le protégeaient efficacement contre la corrosion en milieu H_2SO_4 0,5 M.

En plus des dérivés azolés précédemment cités, d'autres types de SAMs ont été décrits dans la littérature pour l'inhibition de la corrosion du fer, nous pouvons citer par exemple : les acides phosphoniques [7] ; les acides aminés tels que la L-Glutamine [34] ; l'acide stéarique et l'imidazoline stéarique [35] ; l'o-aminothiophénol [36], etc.

Par ailleurs et à notre connaissance, à l'exception de quelques études concernant la modification par des SAMs, de la surface de substrats d'acier inoxydable (type 316L) [37-39], l'étude menée par Alagta et coll. [40] est l'une des rares qui a été consacrée à la tenue à la corrosion d'un acier au carbone par des monocouches auto-assemblées. Ces auteurs ont montré que le substrat d'acier était efficacement protégé contre la corrosion, en milieu Na_2SO_4 0,1 M (pH=7), par des SAMs d'acides hydroxamiques $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CONHOH}$ de différentes longueurs de la chaîne alkylique (efficacité inhibitrice de 98%). Ces monocouches ont été préparées par immersion directe du substrat dans une solution de molécules actives à 5mM dans du tétrahydrofurane (THF). Le temps d'auto-assemblage variait de 15 à 60 minutes.

Tout récemment, Ghareba et Omanovic [41] dans une intéressante étude de la protection contre la corrosion d'un acier au carbone par des SAMs de l'acide 12-amino-

dodécanoïque $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$, ont rapporté que les molécules inhibitrices s'adsorbent sur la surface de l'acier et forment des films compacts et denses qui le protègent efficacement et durablement (maximum d'efficacité inhibitrice 98,1% atteint après seulement une heure et reste constant après 3 jours d'immersion dans une solution d'HCl 0,5 M saturée en CO_2 et à basses concentrations 3 mM). L'efficacité inhibitrice demeure élevée malgré l'augmentation du pH de la solution à 3 et à des températures inférieures à 318 K. Cette étude, réalisée par gravimétrie, spectroscopie d'impédance électrochimique et polarisation potentiodynamique, a également montré que l'inhibiteur testé s'adsorbait spontanément par physisorption à la surface de l'acier et que son adsorption suivait le modèle de l'isotherme de Langmuir.

4.2. MATÉRIEL ET MÉTHODES

4.2.1. Inhibiteur et matériau testé

L'inhibiteur ainsi que le matériau testés dans la présente étude sont les mêmes que ceux utilisés dans le chapitre 3. Il s'agit du pyridinyl di-(phénylthiourée) dont l'action inhibitrice sera étudiée vis-à-vis de la corrosion de l'acier au carbone XC38 dans une solution corrosive d' HCl 1M.

Les échantillons d'acier sont préparés de la même façon qu'auparavant, par polissage sous eau au papier abrasif au carbure de silicium de granulométrie décroissante allant jusqu'au grain 1200. Ces échantillons sont ensuite rincés à l'eau bi-distillée, dégraissés par l'acétone et séchés à l'air ambiant avant utilisation.

4.2.2. Préparation des solutions et de la monocouche auto-assemblée de PYDPTU

La solution corrosive est une solution d'acide chlorhydrique molaire (HCl 1M), obtenue par dilution, avec de l'eau bidistillée, de l'acide commercial concentré à 37% (marque Prolabo ou Merck). Son pH est de $0,67 \pm 0,01$ et sa température est maintenue à la valeur $25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$.

La monocouche auto-assemblée de PYDPTU est formée spontanément par simple immersion du métal dans une solution contenant l'inhibiteur préalablement dissous dans un mélange de 20 mL d'éthanol absolu (Merck) et 10 mL d'HCl 1 M. L'ajout des 10 mL d'HCl 1 M active la surface du fer en la rendant exempte de toute couche d'oxyde ; ce qui stimule la surface du substrat et provoque la dissolution du fer, contribuant ainsi à la formation de la monocouche auto-assemblée. Après un temps d'immersion bien déterminé, l'électrode modifiée par la monocouche auto-assemblée est rincée à l'eau bi-distillée (pour désorber toute molécule physisorbée non-spécifiquement sur la surface des films) avant d'être immédiatement introduite dans la solution corrosive par le biais du porte échantillon en polytétrafluoroéthylène (Cf. paragraphe suivant). La gamme de concentration utilisée pour l'inhibiteur varie de 10^{-4}M à 10^{-3}M .

4.2.3. Mesures électrochimiques

Les expériences électrochimiques sont effectuées dans la même cellule en pyrex thermostatée et à double paroi, qui a été utilisée dans la précédente étude (Cf. chapitre 3). Cette cellule est équipée d'un montage conventionnel à trois électrodes :

- une électrode de platine comme électrode auxiliaire ;
- une électrode au calomel saturé Hg/ Hg₂Cl₂/ KCl (ECS) comme électrode de référence.
- l'acier XC38 comme électrode de travail. Cette dernière se présente sous la forme d'un disque que nous introduisons dans un porte échantillon en polytétrafluoroéthylène qui permet de délimiter une section plane (surface active étudiée égale à 0,5 cm²) et qui évite toute infiltration de l'électrolyte. Ce porte échantillon est disposé face à l'électrode auxiliaire.

Les mesures électrochimiques sont réalisées avec un montage comprenant un potentiostat Tacussel, type Radiometer Analytical PGZ 301 piloté par le logiciel d'analyse Voltmaster 4. Les courbes intensité-potentiel ou courbes de polarisation de l'interface métal|solution sont obtenues en mode potentiodynamique ; le potentiel appliqué à l'échantillon varie de façon continue de -700 à -300 mV vs ECS, avec une vitesse de balayage de 30 mv.mn⁻¹. Rappelons que cette vitesse de balayage relativement faible nous permet d'être en régime quasi-stationnaire. L'intensité du courant est mesurée entre

l'électrode de travail et la contre- électrode de platine. Avant le tracé de ces courbes, l'électrode de travail est maintenue à son potentiel d'abandon pendant 10 minutes.

La détermination de la résistance de polarisation R_p , s'est faite dans les mêmes conditions que le tracé des courbes intensité-potentiel. La mesure est réalisée dans un intervalle de potentiel de ± 10 mV centré au potentiel d'abandon.

Pour les mesures d'impédance, l'amplitude de la perturbation sinusoïdale appliquée au potentiel d'abandon, a été choisie de façon à satisfaire les conditions de linéarité (10 mV crête à crête). Les fréquences balayées lors de ces mesures d'impédance vont de 100 kHz et 10^{-1} Hz à raison de 5 points par décade.

4.3 RÉSULTATS ET DISCUSSION

4.3.1. Influence de la concentration de l'inhibiteur

4.3.1.1. Mesures par polarisations potentiodynamique et linéaire

La figure 4.3 présente les courbes de polarisation cathodique et anodique, obtenues dans la solution corrosive d'HCl 1 M, et correspondant à l'électrode d'acier modifiée ou non par un film de PYDPTU, formé après immersion de l'électrode pendant 4 heures, dans une solution de l'inhibiteur à différentes concentrations dans l'éthanol.

Une première analyse de ces courbes montre, en plus du léger déplacement du potentiel libre vers des valeurs moins nobles, que la modification de l'électrode d'acier induit une diminution importante des deux courants partiels anodique et cathodique. Ces premières constatations confirment la formation effective d'un film protecteur de PYDPTU à la surface de l'acier.

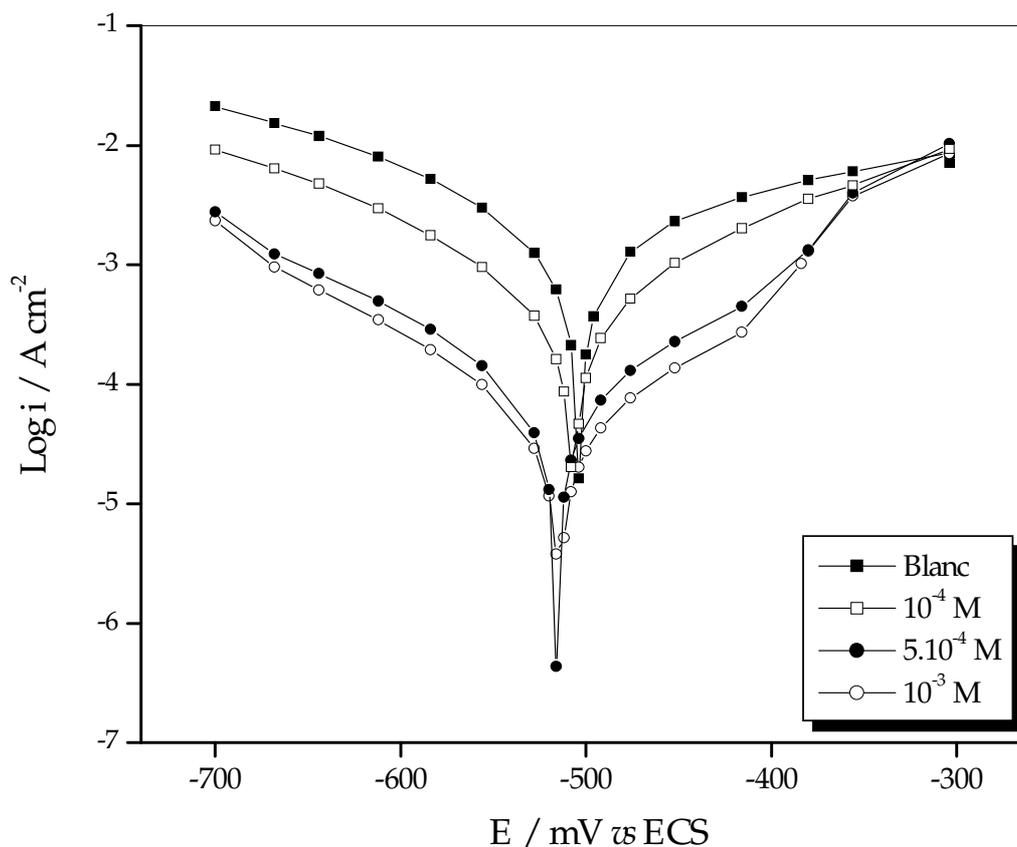


Figure 4.3. Courbes de polarisation, obtenues à 25°C dans HCl 1 M, et correspondant à l'électrode d'acier modifiée ou non par un film de PYDPTU, obtenu après 4 heures d'immersion, à différentes concentrations dans l'éthanol.

Le tableau 4.1 regroupe les valeurs des paramètres électrochimiques déterminées à partir des courbes de polarisation précédemment obtenues, à savoir la densité du courant de corrosion (i_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), la pente de tafel cathodique (b_c) ainsi que l'efficacité inhibitrice de corrosion ($P_{i_{corr}}$) qui est définie par :

$$P_{i_{corr}} (\%) = \left(1 - \frac{i'_{corr}}{i_{corr}} \right) \times 100$$

i_{corr} et i'_{corr} étant les densités de courant de corrosion enregistrées respectivement en l'absence et en présence du film d'inhibiteur et déterminées par extrapolation des droites cathodiques de Tafel au potentiel de corrosion.

Les valeurs de la résistance de polarisation, obtenues par polarisation linéaire dans HCl 1 M, sont également reportées dans ce tableau ainsi que les valeurs de l'efficacité inhibitrice qui en découle P_{R_p} (%) et qui est déterminée par :

$$P_{R_p} (\%) = \left(1 - \frac{R_p}{R_p'} \right) \times 100$$

où R_p' et R_p représentent respectivement les résistances de polarisation de l'acier modifié ou non par les SAMs du PYDPTU à différentes concentrations.

Tableau 4.1. Efficacités inhibitrices et paramètres électrochimiques relatifs à la corrosion en milieu HCl 1 M de l'acier XC38 modifié ou non par un film de PYDPTU, obtenu après 4 heures d'immersion, à différentes concentrations dans l'éthanol, T = 25°C.

C (mol.L ⁻¹)	$-E_{corr}$ (mV/ECS)	$-b_c$ (mV/dec)	i_{corr} (μ A/cm ²)	$P_{i_{corr}}$ (%)	R_p (Ω .cm ²)	P_{R_p} (%)
Blanc	503	205	2421	–	29,5	–
10 ⁻⁴	507	149	591	75,6	125,6	76,5
5.10 ⁻⁴	515	136	109	95,5	246,2	88,0
10 ⁻³	515	133	68	97,2	345,4	91,5

L'analyse du tableau 4.1 et des courbes de polarisation précédemment obtenues nous permet de constater qu'en présence du film d'inhibiteur :

- Les densités des deux courants partiels anodique et cathodique sont diminuées et les valeurs du potentiel de corrosion sont très légèrement déplacées vers des valeurs moins nobles. Ces observations confirment le caractère mixte de l'inhibiteur et montrent clairement que la monocouche auto-assemblée de PYDPTU réduit la dissolution anodique de l'acier et retarde l'évolution de la décharge cathodique des protons.
- Les courbes dans la partie cathodique se présentent sous formes de droites de Tafel qui sont parallèles, indiquant que la réduction des protons à la surface de l'acier se fait selon un mécanisme d'activation pure. Toutefois, la diminution des pentes de Tafel cathodiques,

en présence de l'inhibiteur, montre que le mécanisme de la réaction de réduction des protons est influencé par la modification de la surface de l'électrode d'acier par la monocouche de PYDPTU.

➤ Dans le domaine anodique, l'addition du PYDPTU se traduit par une diminution importante des densités de courant anodique. Toutefois, dans la région des faibles potentiels de polarisation (faibles surtensions anodiques), la densité du courant anodique augmente avec le potentiel anodique appliqué avec une certaine pente jusqu'au potentiel de désorption E_d (autour de -400 mV/ECS) qui a été décrit dans le précédent chapitre (Cf. paragraphe 3.3.1.1). Lorsque ce potentiel est dépassé, le film de PYDPTU n'a pratiquement plus d'effet sur les courbes anodiques et nous observons une croissance rapide du courant anodique qui est attribuée à la désorption de la monocouche auto-assemblée du PYDPTU. Ce résultat indique clairement que le mode d'inhibition du film de PYDPTU dépend du potentiel d'électrode.

➤ L'efficacité inhibitrice $P_{i_{corr}}$ augmente avec la concentration de l'inhibiteur et atteint 97,2% à 10^{-3} M. La résistance de polarisation de l'acier ainsi que l'efficacité inhibitrice qui en découle augmentent également avec la concentration de l'inhibiteur pour atteindre respectivement $345 \Omega \text{ cm}^2$ et 91,5% à 10^{-3} M.

4.3.1.2. Mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique

La Figure 4.4 présente les diagrammes de Nyquist de l'interface acier|solution, obtenus au potentiel d'abandon dans HCl 1M. L'électrode d'acier étant préalablement modifiée ou non par un film de PYDPTU, obtenu après immersion de l'électrode pendant 4 heures, dans une solution de l'inhibiteur à différentes concentrations dans l'éthanol. Ces graphes sont constitués d'une boucle capacitive principale sous forme de demi-cercle dont le centre est situé au dessous de l'axe des réels. 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 [42-44].

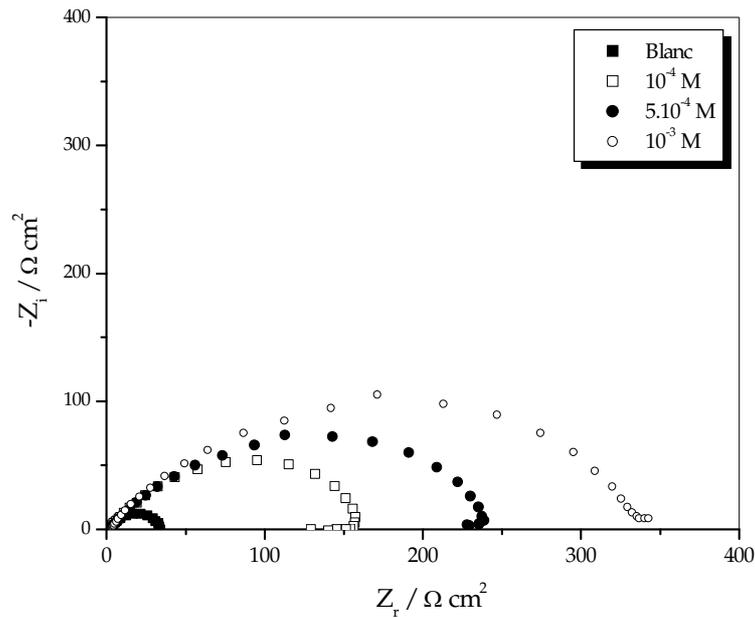


Figure 4.4. Diagrammes de Nyquist, obtenus à 25°C dans HCl 1 M, et correspondants à l'électrode d'acier XC38 modifiée ou non par un film de PYDPTU, obtenu après 4 heures d'immersion, à différentes concentrations dans l'éthanol.

Nous observons de plus que le diamètre de la boucle capacitive qui représente, rappelons-le, la résistance de transfert de charges (R_t), est plus important dans le cas de l'électrode préalablement modifiée, que dans le cas du témoin (acier non modifié). Un film protecteur de PYDPTU s'est donc bel et bien auto-assemblé spontanément à la surface du métal après la simple immersion de ce dernier dans la solution contenant les molécules dissoutes de l'inhibiteur. La SAM ainsi formée protège efficacement l'acier grâce à son effet de blocage du transfert d'électrons de la surface du métal vers la solution corrosive.

La taille du spectre d'impédance augmente également avec la concentration de l'inhibiteur et la valeur de R_t , déterminée à partir de la différence entre la limite basse fréquence et la limite haute fréquence de la partie réelle de l'impédance totale, atteint son maximum à la concentration de 10^{-3} M. Ce résultat, validé ci-après par modélisation à l'aide de différents circuits électriques équivalents (CEE), traduit l'influence du film de PYDPTU sur les processus se déroulant à l'interface acier | milieu acide. Ce film devenant en effet plus efficace lorsque la concentration de l'inhibiteur augmente.

4.3.1.2.1. Modélisation de l'interface acier non modifié | milieu acide

Le demi-cercle décentré obtenu dans le cas de l'électrode d'acier nue (non modifiée par le film d'inhibiteur) n'est pas parfait (figures 4.4 et 4.6). L'écart de son centre par rapport à l'axe des abscisses est attribué à une dispersion de fréquences (non idéalité) ainsi qu'à l'état de surface de l'acier [33]. L'exploitation "manuelle" de ce diagramme permet la mesure, aux hautes fréquences, de la résistance de l'électrolyte R_e , en série avec l'impédance de l'électrode. Cette résistance est la somme de la portion d'électrolyte comprise entre l'électrode de référence et l'électrode de travail, de la résistance des connexions entre l'électrode et la régulation ainsi que la résistance du matériau d'électrode. La connaissance de R_e permet de corriger du terme de "chute ohmique" la valeur de la résistance de transfert de charge, calculée comme nous venons de le voir à partir de la limite basse fréquence du graphe de Nyquist.

Ce diagramme est typique du CEE donné par la figure 4.5 où l'impédance faradique est représentée par la résistance de transfert de charges (R_t) qui correspond aux réactions électrochimiques se déroulant à l'interface, et Q_{dc} est l'élément à phase constante (CPE) utilisé pour rendre compte de la dispersion de fréquences par l'intermédiaire du coefficient n [42-43]. L'impédance d'un tel élément est, rappelons-le, donnée par [43] :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^n} \quad \text{avec :} \quad Q = \frac{(C_{dc}R_t)^n}{R_t},$$

où Q est un facteur de proportionnalité (constante réelle) et C_{dc} la capacité de double couche. Le coefficient n a quant à lui une signification de déphasage; il est compris entre 0 et 1 et représente en quelques sortes une mesure des inhomogénéités de surface, comme cela a été précédemment décrit dans le paragraphe 2.2.2 du chapitre 2. Les valeurs de Q et n , mais également celles de R_e et R_t , sont déterminées par ajustement, à l'aide du logiciel Z-View (version 2.80, 2002, Scribner Associates, Inc.), des spectres d'impédance expérimentaux par rapport aux modèles obtenus par le circuit électrique équivalent de la figure 4.5.

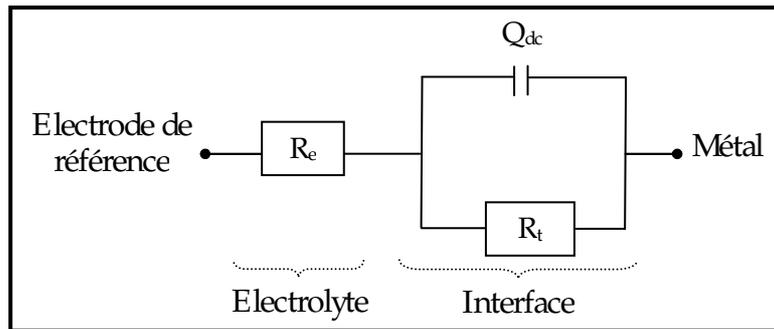


Figure 4.5. Circuit électrique équivalent de l'interface acier non modifié | milieu acide.

Les graphes d'impédance mesurés et simulés sont montrés ensemble dans les figures 4.6 et 4.7. Le diagramme de Bode en module évolue classiquement entre $\log(R_t+R_e)$ et $\log R_e$ des basses vers les hautes fréquences, et la phase présente un minimum en accord avec le graphe de Nyquist et caractéristique de la présence d'une seule constante de temps dans la région des fréquences intermédiaires.

Les résultats de cette modélisation montrent que le CEE proposé modélise adéquatement l'interface acier | milieu acide puisqu'une bonne corrélation est obtenue entre les données expérimentales et simulées non seulement sur les spectres observés, mais également par le biais de la valeur du facteur d'erreur khi 2 χ^2 qui est égale à 0,005. Ce chiffre représentant la moyenne des écarts quadratiques entre le modèle et les valeurs expérimentales et évalue la justesse de la modélisation. Les paramètres impédancemétriques correspondants seront répertoriés plus bas dans le tableau 4.2.

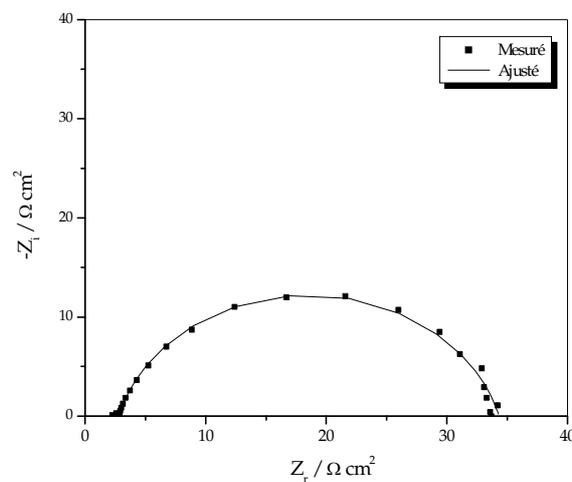


Figure 4.6. Diagramme de Nyquist de l'acier XC38, obtenu à 25°C dans HCl 1 M.

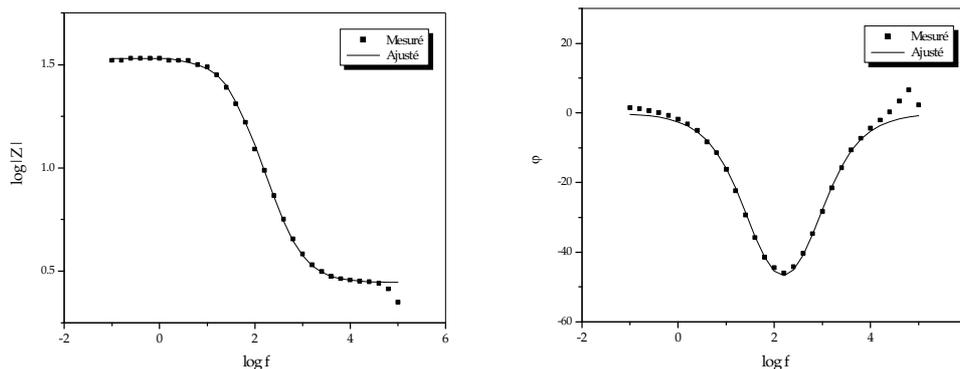


Figure 4.7. Diagrammes de Bode (module à gauche et phase à droite) de l'acier XC38, obtenus à 25°C dans HCl 1 M.

4.3.1.2.2. Modélisation de l'interface acier modifié | milieu acide

L'examen des diagrammes de Nyquist de la figure 4.4 montre que la modification préalable de l'électrode d'acier par un film de PYDPTU conduit à une augmentation de la taille du spectre d'impédance. L'allure de la boucle capacitive principale reste globalement inchangée. Toutefois, l'examen intensif de la partie haute fréquence (HF) de ces diagrammes, montre l'apparition d'un arc capacitif supplémentaire. Cette nouvelle boucle HF est attribuée à la contribution du film auto-assemblé de PYDPTU à la surface du métal. La boucle principale représente, quant à elle, le processus faradique de transfert de charge qui se produit sur les sites du métal où le film protecteur fait défaut (canaux, porosité) [45-46]. Usuellement, lorsque ces deux boucles sont suffisamment découplées en fréquences, l'interface métal | solution présente le diagramme de Nyquist de la figure 4.8. Un tel spectre peut être modélisé par le circuit équivalent de la figure 4.9.

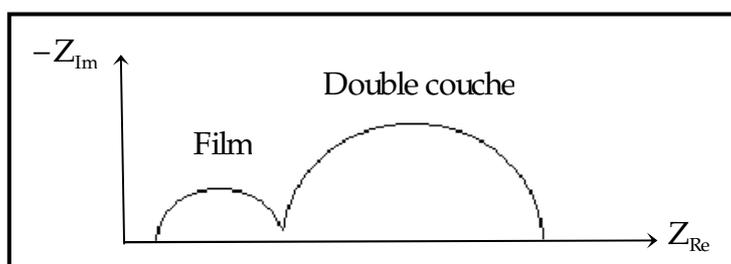


Figure 4.8. Diagramme de Nyquist d'une électrode recouverte d'un film poreux.

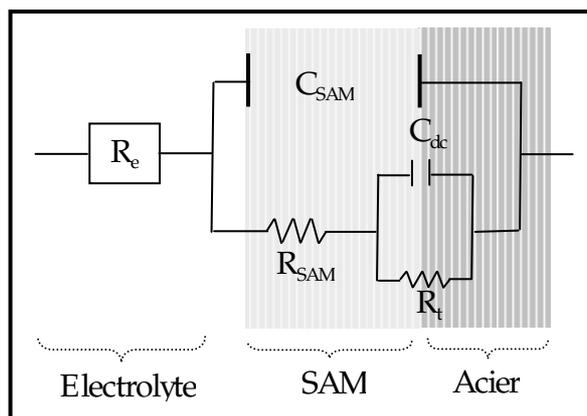


Figure 4.9. CEE d'une électrode recouverte d'un film poreux ; adapté ici au cas de l'acier modifié par une SAM de PYDPTU.

Ce CEE est généralement utilisé pour les études des revêtements [47-49] et se rencontre notamment, en plus du circuit de la figure 4.5, dans le cadre des études sur l'inhibition de la corrosion par des monocouches auto-assemblées [6,41,50-52]. Il est constitué d'éléments décrivant les propriétés du film inhibiteur (capacité C_{SAM} donnée indirectement par (Q_{SAM}, n_{SAM}) et résistance du film notée R_{SAM} par certains auteurs [6,41,50-52], ou encore R_f ou R_{po} et R_{pore} par d'autres [53-57]) et d'autres éléments relatifs au processus de corrosion à la surface métallique (capacité de double couche C_{dc} donnée indirectement par (Q_{dc}, n_{dc}) et résistance de transfert de charge R_t). Toutefois, lorsque les constantes de temps des deux processus (adsorption du film et corrosion dans les zones superficielles non recouvertes par le film) sont voisines, les deux demi-cercles du graphe de Nyquist fusionnent l'un dans l'autre, ce qui leur donne l'allure d'un seul arc comme le montre la figure 4.4. Dans ce cas, l'utilisation du diagramme de Bode est nécessaire pour l'identification de la présence de différents arcs (apparition d'une deuxième constante de temps).

La figure 4.10 illustre un exemple représentatif des graphes d'impédance dans les plans de Nyquist et Bode, obtenus dans le cas de l'électrode d'acier modifiée par un film de PYDPTU. Les résultats obtenus permettent de valider le CEE proposé puisqu'il permet de bien ajuster les graphes expérimentaux et la valeur du facteur χ^2 est toujours inférieure à 1%.

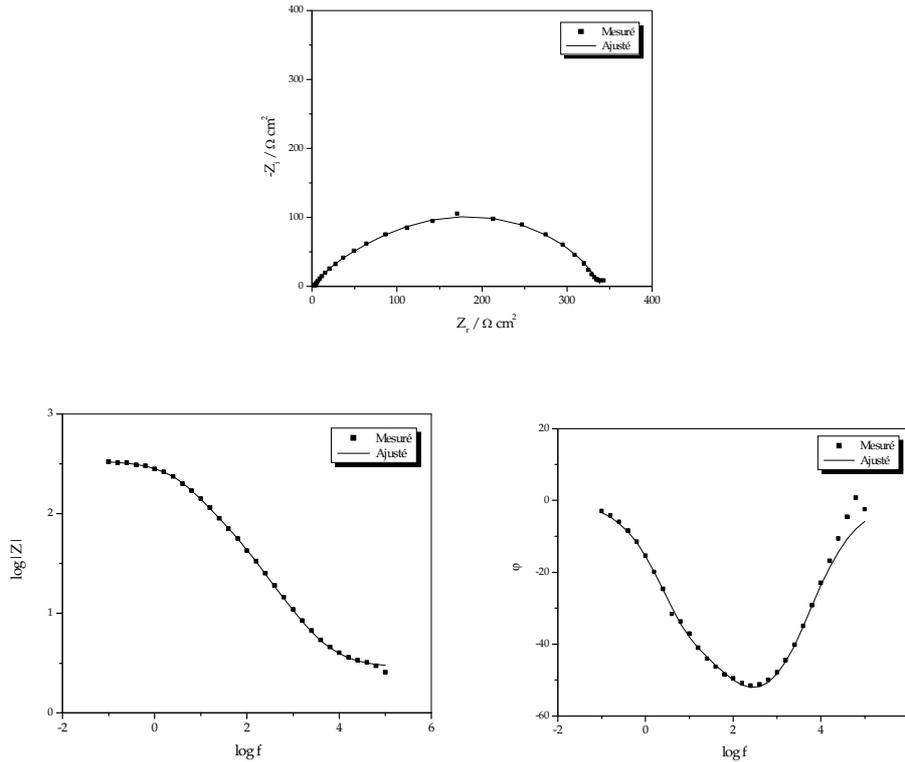


Figure 4.9. Diagrammes de Nyquist et de Bode (module et phase) obtenus à 25°C dans HCl 1 M et correspondants à l'électrode d'acier modifiée par un film de PYDPTU, obtenu après 4 heures d'immersion dans une solution de l'inhibiteur à 10^{-3} M dans l'éthanol.

L'examen de ces graphes montre que la résistance de transfert de charge lue sur le module de l'impédance aux basses fréquences est augmentée d'environ une décade par rapport à celle obtenue sans inhibiteur (figure 4.7). Ceci confirme que le film de PYDPTU est un bon inhibiteur de la corrosion de l'acier XC38. Nous observons de plus un élargissement de la phase après modification de la surface de l'acier. Cet élargissement est associé, d'après de nombreux auteurs [54,55], à l'apparition d'une deuxième constante de temps attribuable au film d'inhibiteur et prouve donc la superposition de deux phénomènes différents : la formation du film d'inhibiteur d'une part et les phénomènes de corrosion interfaciaux d'autre part.

4.3.2.2.3. Détermination des paramètres impédancemétriques

Le tableau 4.2 regroupe les valeurs des paramètres d'impédance déterminées par modélisation, à l'aide des CEE des figures 4.5 et 4.9, des diagrammes d'impédance de

l'électrode d'acier modifiée ou non par un film de PYDPTU obtenu après 4 heures d'immersion du métal dans une solution du PYDPTU à différentes concentrations dans l'éthanol. L'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier est également répertoriée dans ce tableau. Elle est calculée à partir de la relation [41] :

$$P_{R_i} (\%) = \left(1 - \frac{R_t}{R_T} \right) \times 100$$

R_t étant la résistance de transfert de charges dans le cas de l'acier nu et R_T la résistance totale de l'électrode d'acier préalablement modifiée par la monocouche de PYDPTU :

$$R_T = R_{SAM} + R_t$$

Tableau 4.2. Paramètres impédancemétriques relatifs à la corrosion, dans HCl 1 M, de l'acier XC38 modifié ou non par une SAM de PYDPTU, obtenue après 4 heures d'immersion du métal dans une solution du PYDPTU à différentes concentrations dans l'éthanol. T = 25°C.

Concentration ($mol \cdot L^{-1}$)	0 (Blanc)	10^{-4}	$5 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}
R_e ($\Omega \cdot cm^2$)	2,8	2,1	2,0	2,8
Q_{SAM} ($s^n \cdot \Omega^{-1} \cdot cm^{-2}$), 10^5	–	1,6	7,2	7,3
n_{SAM}	–	0,96	0,76	0,75
R_{SAM} ($\Omega \cdot cm^2$)	–	9	18	85
C_{SAM} ($\mu F \cdot cm^{-2}$)	–	10,9	8,7	13,3
Q ($s^n \cdot \Omega^{-1} \cdot cm^{-2}$), 10^5	18,0	20,0	22,2	12,8
n	0,83	0,72	0,63	0,68
R_t ($\Omega \cdot cm^2$)	31,8	152,5	231,5	252,7
C_{dc} ($\mu F \cdot cm^{-2}$)	62,5	51,4	38,7	25,7
R_T ($\Omega \cdot cm^2$)	31,8	161,5	249,5	337,7
P_R %	–	80,3	87,2	90,6

L'analyse du tableau 4.2 nous permet de constater que :

➔ La résistance de transfert de charge augmente tandis que la capacité de double couche diminue lorsque la surface de l'électrode d'acier est modifiée par une SAM de PYDPTU. L'augmentation de la concentration de l'inhibiteur entraîne également une augmentation

de R_t et une diminution de C_{dc} . Ces résultats sont liés au mécanisme d'adsorption de l'inhibiteur. En effet, pendant le processus d'immersion de l'électrode d'acier dans la solution de PYDPTU, les molécules de l'inhibiteur s'adsorbent à la surface du métal. Le film ainsi formé sert de barrière bloquante, qui empêcherait les ions corrodants de l'électrolyte d'atteindre la surface de l'électrode, ce qui la protège efficacement contre la corrosion. D'une manière générale, plus la concentration de l'inhibiteur augmente, plus le recouvrement de la surface et donc l'épaisseur du film organique croît. Par conséquent, plus la surface est bloquée, plus la résistance de transfert de charge est élevée et la capacité de double couche est faible selon l'expression de la capacité de double couche présentée dans le modèle de Helmutz [26] :

$$C_{dc} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{e} S$$

ε et ε_0 étant respectivement la constante diélectrique et la permittivité du milieu, e l'épaisseur de la double couche électrique et S la surface de l'électrode. L'adsorption de l'inhibiteur à la surface de l'acier a donc pour effet de réduire la constante diélectrique du milieu ε , et/ou d'augmenter l'épaisseur de la double couche électrique.

→ Les propriétés de la monocouche formée de PYDPTU peuvent être évaluées à l'aide de R_{SAM} et C_{SAM} . En effet, plus cette monocouche est dense et bien organisée, plus R_{SAM} est grande et C_{SAM} faible [6,50]. Ce qui est le cas dans la présente étude.

→ L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de l'inhibiteur pour atteindre 90,6% à $10^{-3}M$. Les valeurs obtenues confirment celles déterminées précédemment par polarisation potentiodynamique et par polarisation linéaire.

4.3.1.3. Isotherme d'adsorption et considérations thermodynamiques

L'exploitation des résultats obtenus jusque-là nous permet de déterminer, par l'intermédiaire du taux de recouvrement de la surface du métal (θ) (Cf. chapitre 3), l'isotherme d'adsorption qui décrit le mieux les phénomènes d'adsorption impliqués dans le processus d'inhibition de la corrosion par la monocouche auto-assemblée de PYDPTU. Ce taux de recouvrement est, rappelons-le, lié à l'efficacité inhibitrice P (%) par la

relation : $\theta = \frac{P(\%)}{100}$, $P(\%)$ est déterminée par polarisations potentiodynamique et linéaire, et par spectroscopie d'impédance électrochimique. Les valeurs ainsi obtenues du taux de recouvrement θ ont été utilisées pour tester différentes isothermes telles que l'isotherme d'adsorption de Langmuir, Frumkin ou Temkin (Cf. chapitre 3). Les résultats obtenus montrent que seules les variations de C/θ en fonction de la concentration de l'inhibiteur C , sont linéaires (figure 4.10).

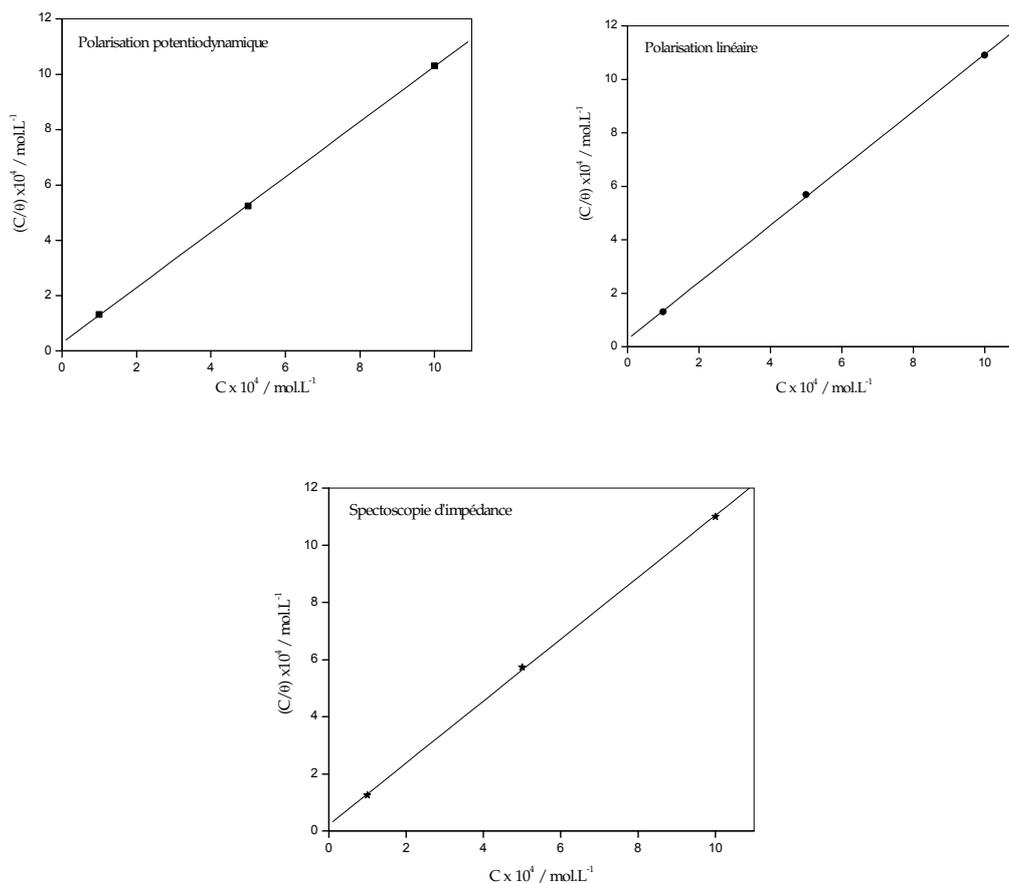


Figure 4.10. Modèles de l'isotherme d'adsorption de Langmuir, obtenus par polarisations potentiodynamique et linéaire et par spectroscopie d'impédance, et correspondants à l'électrode d'acier XC38 modifiée par des SAMs de PYDPTU, obtenus après 4 heures d'immersion, dans des solutions de PYDPTU à différentes concentrations dans l'éthanol. $T = 25^\circ\text{C}$.

Quelle que soit la méthode d'investigation utilisée, l'adsorption du PYDPTU sur la surface de l'acier obéit donc à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Les coefficients de corrélation (R^2) sont tous proches de 1 ($>0,9999$), confirmant la validité du modèle choisi.

La déviation des pentes des droites trouvées par rapport à l'unité (tableau 4.3) est attribuée, comme nous l'avons vu au chapitre précédent, à l'existence d'interactions entre les espèces adsorbées à la surface du métal qui ne sont pas prises en compte lors de la dérivation de l'équation décrivant le modèle de l'isotherme de Langmuir [58], ou au fait qu'une seule molécule de PYDPTU occupe plusieurs sites actifs (pente supérieure à 1) [59,60]. Les valeurs des paramètres thermodynamiques ont alors été calculées à partir du

modèle de Langmuir modifié [58-60] :

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{n}{K'_{ads}} + nC_{inh}$$

Les valeurs corrigées (K'_{ads}) du coefficient d'adsorption (K_{ads}) sont déterminées par extrapolation des droites précédemment obtenues à l'axe C/θ (figure 4.10). Ces valeurs nous ont ensuite permis d'accéder aux valeurs de l'énergie libre standard d'adsorption

(ΔG_{ads}°) à partir de la relation :

$$K_{ads} = \frac{1}{55,5} \times \exp\left(\frac{-\Delta G_{ads}^{\circ}}{RT}\right)$$

où R est la constante des gaz parfaits en $J\ mol^{-1}K^{-1}$ et T la température en K. la valeur 55,5 est la concentration de l'eau en solution ($mol.L^{-1}$). Le tableau 4.3 regroupe les valeurs des paramètres thermodynamiques d'adsorption, obtenues pour le PYDPTU en utilisant les différentes isothermes d'adsorption.

Tableau 4.3. Coefficients d'adsorption et paramètres thermodynamiques d'adsorption du PYDPTU sur l'acier XC38. T = 25°C.

Mesure par :	Polarisation potentiodynamique	Polarisation linéaire	Spectroscopie d'impédance
Pente	0,998	1,064	1,082
$K_{ads} \times 10^{-4}$ (L mol ⁻¹)	3,39	3,51	4,85
$K'_{ads} \times 10^{-4}$ (L mol ⁻¹)	3,38	3,73	5,25
ΔG_{ads}° (kJ mol ⁻¹)	-35,8	-36,0	-36,9

L'examen du tableau 4.3 montre que les valeurs des coefficients d'adsorption sont assez élevées. Ces valeurs sont caractéristiques d'une forte adsorption de l'inhibiteur à la surface de l'acier. Nous remarquons de plus que les valeurs de l'énergie libre standard d'adsorption ΔG_{ads}° , déterminées par les différentes techniques d'investigation, sont en assez bon accord. Ces valeurs sont négatives et voisines de -40 kJ/mole, ce qui indique la

spontanéité du processus d'adsorption et nous permet d'avancer que le PYDPTU est fortement chimisorbé à la surface de l'acier (Cf. chapitre 3).

4.3.2. Influence du temps d'auto-assemblage

Comme pour l'étude de l'effet de la concentration de l'inhibiteur sur l'efficacité inhibitrice de la monocouche auto-assemblée correspondante, vis-à-vis de la corrosion de l'acier XC38 dans HCl 1 M, nous avons procédé à la caractérisation de la croissance, dans le temps, de la monocouche auto-assemblée de PYDPTU, par polarisations potentiodynamique et linéaire, et par spectroscopie d'impédance électrochimique.

4.3.2.1. Mesures par polarisation potentiodynamique et linéaire

Les courbes de polarisation cathodique et anodique de l'électrode d'acier modifiée ou non par un film de PYDPTU, obtenu après différents temps d'immersion dans une solution de l'inhibiteur à 10^{-3} M dans l'éthanol, sont présentées dans les figures ci-dessous qui ont été séparées en deux groupes A et B pour plus de clarté.

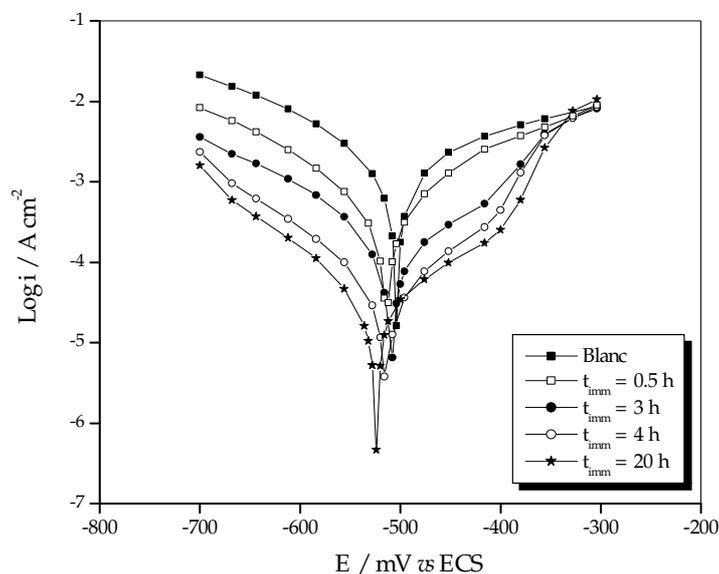


Figure 4.10 (A). Effet du temps d'immersion sur les courbes de polarisation, obtenues à 25°C dans HCl 1 M, et correspondant à l'électrode d'acier modifiée ou non par une SAM de PYDPTU, obtenue à des temps d'immersion inférieurs à 20 heures dans une solution de l'inhibiteur à 10^{-3} M dans l'éthanol.

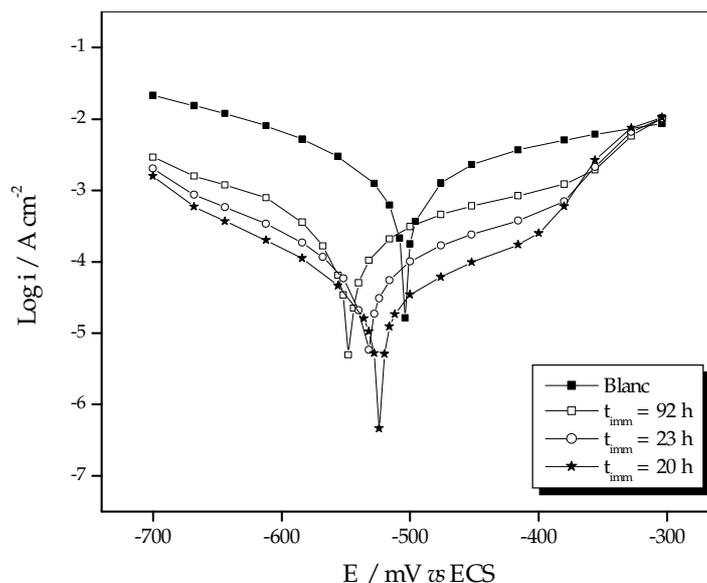


Figure 4.10 (B). Effet du temps d'immersion sur les courbes de polarisation, obtenues à 25°C dans HCl 1 M, et correspondant à l'électrode d'acier modifiée ou non par une SAM de PYDPTU, obtenue à des temps d'immersion supérieurs à 20 heures dans une solution de l'inhibiteur à 10^{-3} M dans l'éthanol.

Ces courbes de polarisation ont la même allure, et peuvent donc être interprétées de la même manière, que celles enregistrées lors de l'étude de l'effet de la concentration du PYDPTU sur l'efficacité inhibitrice des SAMs correspondantes (Cf. paragraphe 4.3.1.1.). Le tableau 4.4 regroupe les valeurs des paramètres électrochimiques déterminées à partir de ces courbes, à savoir la densité du courant de corrosion (i_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}) ainsi que la pente de tafel cathodique (b_c). Les valeurs de la résistance de polarisation R_p y sont également reportées. Comme nous pouvons le voir sur ce tableau, la modification préalable de la surface de l'électrode d'acier avant son introduction dans le milieu corrosif, se traduit par une diminution importante de la densité des courants cathodique et anodique parallèlement à une augmentation de la résistance de polarisation. Ces observations confirment l'existence d'une couche fortement adsorbée qui se développe et devient de plus en plus résistive pour les durées d'immersion inférieures à 20 heures. Au-delà, une croissance progressive de la densité des courants cathodique et anodique est observée. Elle traduit la dégradation avec le temps de la monocouche adsorbée de PYDPTU qui devient de moins en moins résistive et donc fragile.

Tableau 4.4. Paramètres électrochimiques relatifs à la corrosion en milieu HCl 1 M et à 25°C, de l'acier XC38 modifié ou non par une SAM de PYDPTU, obtenue après différents temps d'immersion, dans une solution de l'inhibiteur à 10⁻³ M dans l'éthanol.

t_{imm} (Heures)	$-E_{corr}$ (mV/ECS)	$-b_c$ (mV/dec)	i_{corr} (μ A/cm ²)	R_p (Ω .cm ²)
Blanc	503	205	2421	29,5
0,5	513	190	878	70,8
2	507	254	480	99,0
3	507	197	339	166,2
4	515	125	59	345,4
8	536	148	37	426,9
20	523	117	35	419,8
23	533	148	105	264,0
67	517	235	330	100,1
92	548	182	359	75,4

4.3.2.2. Mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique

Les Figures 4.11 (A et B) présentent les diagrammes de Nyquist de l'interface acier|solution, obtenus au potentiel d'abandon dans HCl 1M. L'électrode d'acier étant préalablement modifiée ou non par une SAM de PYDPTU, obtenue après immersion de l'électrode, pendant différents temps d'auto-assemblage, dans une solution de l'inhibiteur à 10⁻³ M dans l'éthanol. Là aussi, les graphes d'impédance ont été séparés en deux groupes (A) et (B) pour plus de clarté.

L'analyse de ces figures montre qu'en présence du film de PYDPTU, la taille du spectre d'impédance électrochimique croît lorsque le temps d'immersion augmente jusqu'à 20 heures, puis diminue pour les plus longues durées. Le tableau 4.5 regroupe les valeurs des paramètres d'impédance correspondants à ces diagrammes. Ces paramètres ont été déterminés par modélisation, à l'aide du circuit électrique équivalent de la figure 4.9.

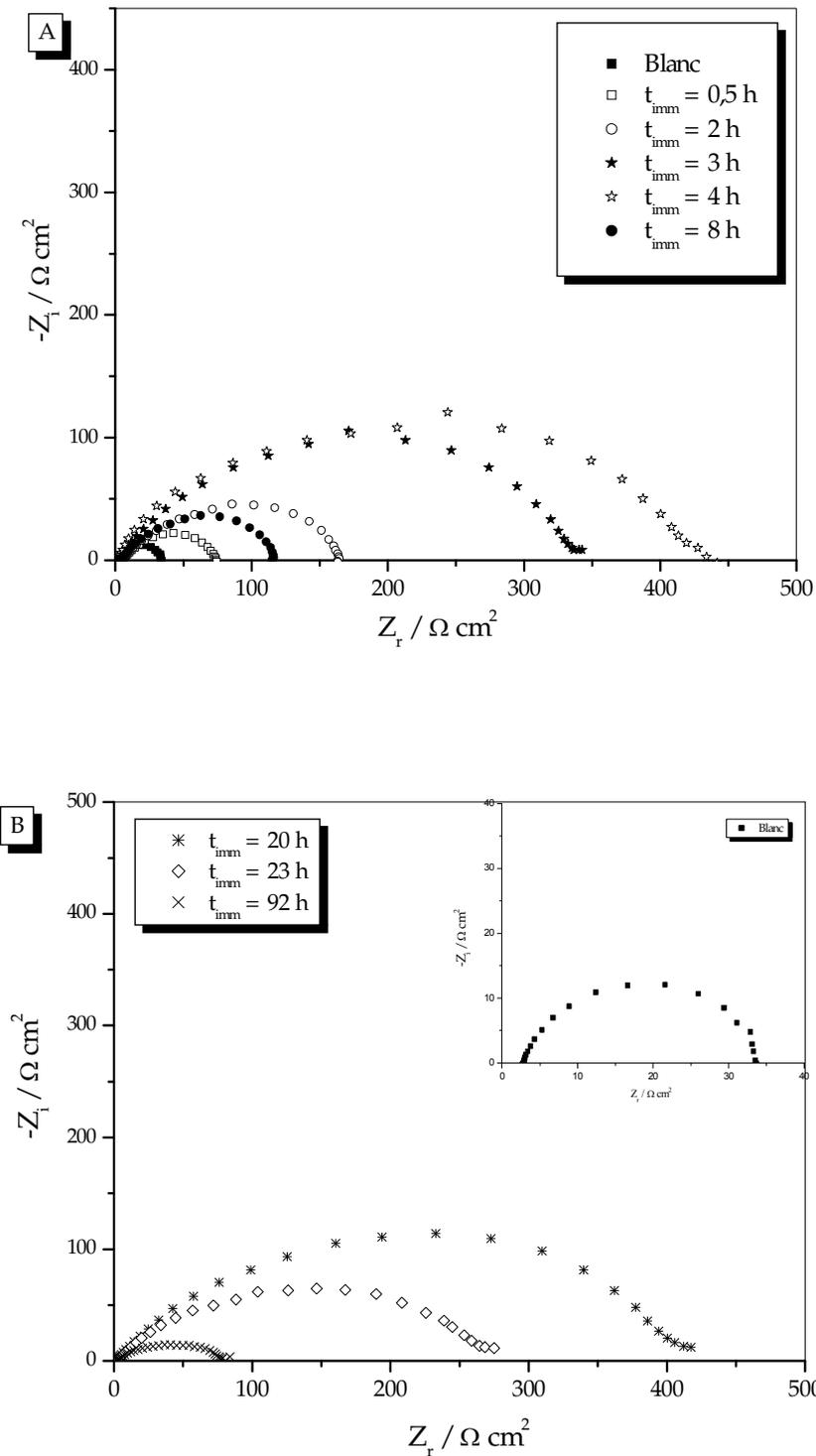


Figure 4.11. Effet du temps d'immersion sur les diagrammes de Nyquist, obtenus à 25°C dans HCl 1 M, et correspondants à l'électrode d'acier modifiée ou non par une SAM de PYDPTU, obtenue à des temps d'immersions inférieurs (A) ou supérieurs (B) à 20 heures dans une solution de l'inhibiteur à 10^{-3} M dans l'éthanol.

Tableau 4.5. Paramètres d'impédance relatifs à la corrosion, dans HCl 1M, de l'acier XC38 modifié ou non par une SAM de PYDPTU, formée après immersion de l'électrode, pendant différents temps, dans une solution de l'inhibiteur à 10^{-3} M dans l'éthanol. T = 25°C.

t_{imm} (Heures)	Blanc	0,5	2	3	4	8	20	23	67	92
$Q_{SAM} \cdot 10^5$ ($s^n \cdot \Omega^{-1} \cdot cm^{-2}$)	–	39,1	20,1	25,7	7,3	2,9	13,4	22,4	5,9	10,9
n_{SAM}	–	0,64	0,72	0,64	0,75	0,82	0,69	0,65	0,77	0,68
R_{SAM} ($\Omega \cdot cm^2$)	–	9,0	11,0	37,4	85,0	160,0	150,0	105,3	50,0	32,0
C_{SAM} ($\mu F \cdot cm^{-2}$)	–	16,3	18,6	10,9	13,3	8,9	23,2	29,8	10,2	13,5
$Q \cdot 10^5$ ($s^n \cdot \Omega^{-1} \cdot cm^{-2}$)	18,0	32,1	27,8	18,2	12,8	20,2	20,7	48,9	191,4	153,6
n	0,83	0,78	0,68	0,68	0,68	0,67	0,66	0,61	0,58	0,57
R_t ($\Omega \cdot cm^2$)	31,7	63,4	106,0	127,6	252,7	260,0	263,3	164,6	50,5	45,0
C_{dc} ($\mu F \cdot cm^{-2}$)	62,49	107,0	52,9	30,9	25,7	47,5	46,2	97,8	305,2	204,6
R_T ($\Omega \cdot cm^2$)	31,75	72,4	117,0	165,0	337,7	420,0	413,3	269,9	100,5	77,0

Les figures 4.12 et 4.13 ci-dessous illustrent plus clairement l'évolution temporelle des résistances R_{SAM} et R_t ainsi que celle des capacités C_{SAM} et C_{dc} . Les résultats ainsi obtenus confirment ceux obtenus précédemment par polarisations potentiodynamique et linéaire. En effet, lorsque le temps d'auto-assemblage augmente, l'augmentation simultanée de la résistance de la SAM de PYDPTU et celle de transfert de charges, parallèlement à la diminution de la capacité de la double couche, traduit une amélioration avec le temps du pouvoir protecteur de la couche adsorbée, par suite d'un plus grand taux de recouvrement de la surface. Ces résultats montrent également que la monocouche se forme assez rapidement au début par adsorption des molécules actives mais elle n'est pas assez organisée à ce moment là et peut contenir de nombreux défauts. Plus le temps d'immersion augmente, plus la monocouche devient compacte et dense grâce à un réarrangement lent comme cela a été décrit par Rondelez et coll. [61] et schématisé sur la figure 4.14. Pour les longues durées d'immersion (supérieures à 20 h), la diminution de la résistance du film qui s'accompagne d'une baisse de la résistance de transfert de charge et d'une augmentation de la capacité de double couche (Tableau 4.5), traduit la dégradation

avec le temps de la monocouche adsorbée de PYDPTU qui devient de moins en moins résistive et donc fragile.

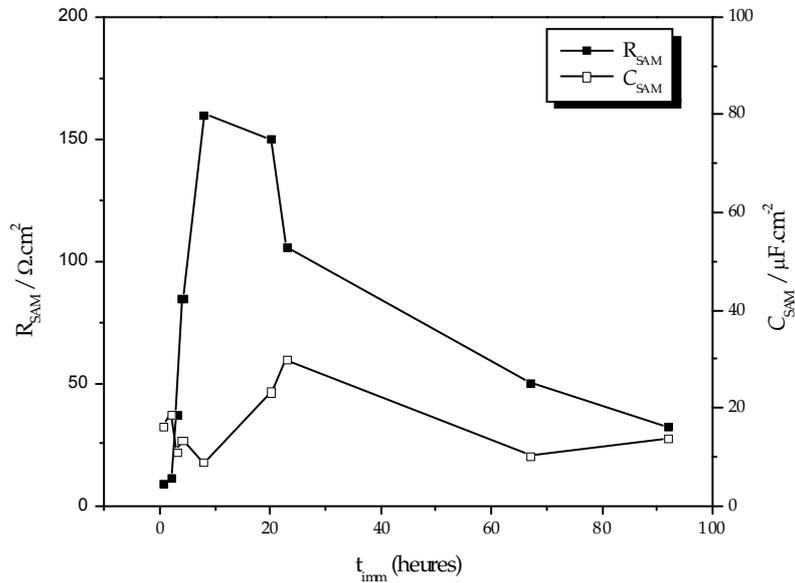


Figure 4.12. Effet du temps d'immersion sur la capacité et la résistance des SAMs de PYDPTU, obtenues dans une solution de l'inhibiteur à 10^{-3} M dans l'éthanol.

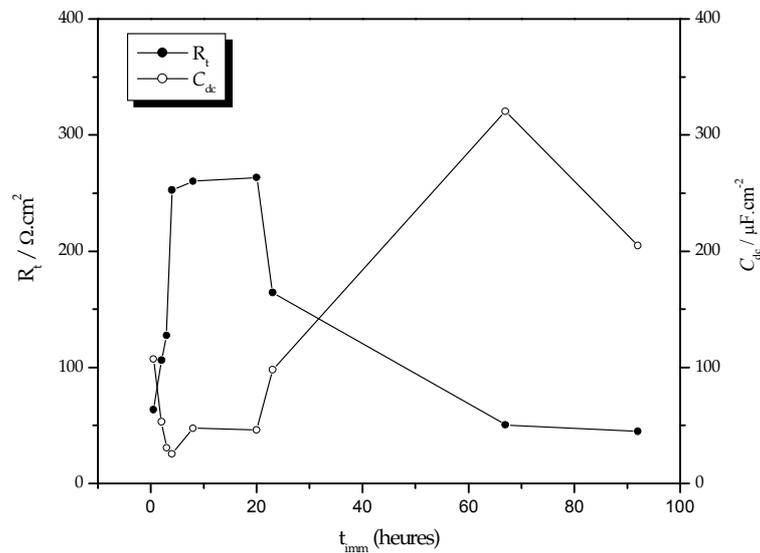


Figure 4.13. Effet du temps d'immersion sur la résistance de transfert de charge et la capacité de double couche de l'acier XC38 modifié par des SAMs de PYDPTU, obtenues dans une solution de l'inhibiteur à 10^{-3} M dans l'éthanol.

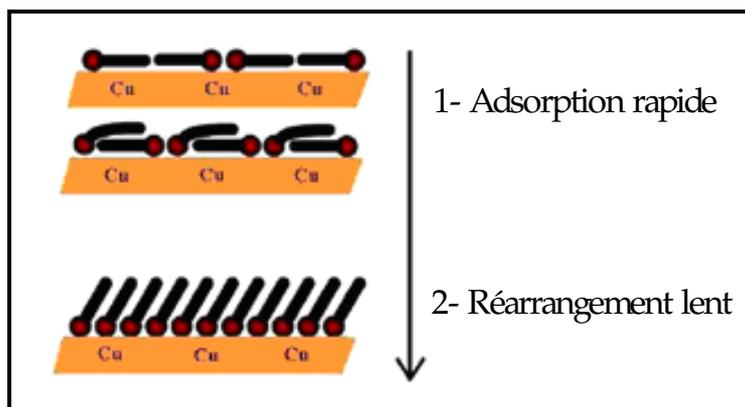


Figure 4.14. Représentation schématique de la formation d'une SAM [61].

4.3.3. Comparaison des deux techniques d'inhibition

Dans le précédent chapitre, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'action inhibitrice du PYDPTU, sur la tenue à la corrosion de l'acier XC38 en milieu HCl 1M. Lors de cette étude, le métal a été immergé directement dans la solution corrosive contenant ou pas les molécules dissoutes de l'inhibiteur à des concentrations allant de $7,5 \cdot 10^{-6} \text{M}$ à $8 \cdot 10^{-5} \text{M}$. Cette dernière concentration correspondait à la limite de solubilité du PYDPTU dans la solution corrosive étudiée, raison pour laquelle des concentrations plus élevées en inhibiteur n'ont pas pu être étudiées. L'efficacité inhibitrice, déterminée alors par polarisations potentiodynamique et linéaire, augmentait avec la concentration de l'inhibiteur et atteignait en moyenne 84,4% à $8 \cdot 10^{-5} \text{M}$. Cette efficacité, comme nous l'avons vu, était bonne même à plus faible concentration ($2,5 \cdot 10^{-5} \text{M}$).

La présente étude sur l'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 en milieu HCl 1M par des monocouches organiques auto-assemblées de PYDPTU, a abouti aux mêmes constatations. L'efficacité inhibitrice, déterminée par polarisations potentiodynamique et linéaire ainsi que par spectroscopie d'impédance électrochimique, augmente en effet avec la concentration de l'inhibiteur et atteint en moyenne 94,6% à 10^{-3}M pour un temps d'immersion de 20 heures. Toutefois, malgré un meilleur pouvoir protecteur par rapport à l'inhibition de la corrosion par immersion directe de l'inhibiteur dans la solution corrosive, ces résultats ne peuvent réellement être comparés à ceux de la précédente étude puisque les solutions initiales de PYDPTU n'ont pas les mêmes concentrations.

Une perspective de la présente étude consiste par conséquent à étudier l'inhibition de la corrosion de l'acier par des SAMs de PYDPTU qui doivent être obtenues dans les mêmes conditions de concentration que la technique d'immersion directe. C'est ce qu'ont fait Feng et coll. [28] dans leur étude de la protection contre la corrosion du fer par des SAMs d'alkylamines. Ils ont en effet rapporté que les molécules inhibitrices s'adsorbaient spontanément sur la surface et formaient des SAMs compactes et denses qui se sont avérées de meilleurs inhibiteurs de la corrosion du fer en milieu H_2SO_4 0,5 M comparées aux mêmes molécules immergées directement dans la solution corrosive. Ces dernières ayant une résistance de transfert de charge plus faible que celle des SAMs formées comme le montre la figure 4.15.

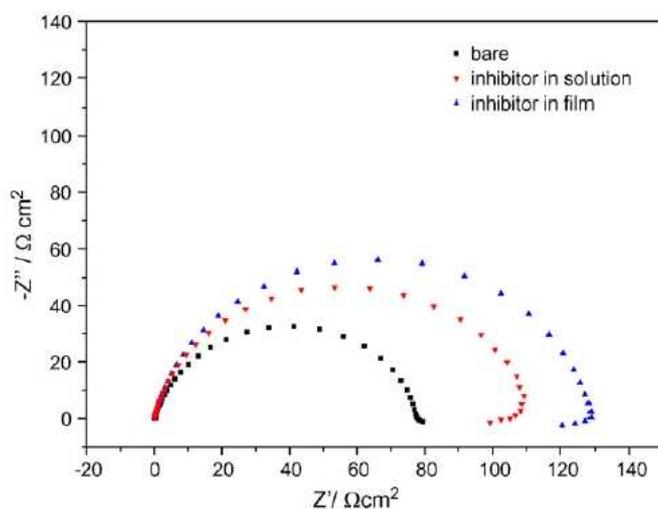


Figure 4.15. Diagrammes de Nyquist, obtenus dans H_2SO_4 0,5 M, et correspondants respectivement à l'électrode de fer "nue", immergée dans une solution à 10 mM en butylamine, ou modifiée par une SAM de butylamine, obtenue après 1 heure d'immersion dans une solution de l'inhibiteur à 10 mM [28].

4.3.4. Etude de la stabilité de la monocouche auto-assemblée de PYDPTU

Le vieillissement dans une solution d'acide chlorhydrique molaire, de l'électrode d'acier XC38 modifiée par une SAM de PYDPTU, formée après différents temps d'immersion du métal dans une solution de l'inhibiteur à différentes concentrations dans l'éthanol, a été effectué par spectroscopie d'impédance électrochimique. Deux exemples représentatifs des résultats obtenus sont présentés, sous forme de diagrammes de Nyquist, dans les figures 4.16 A et B.

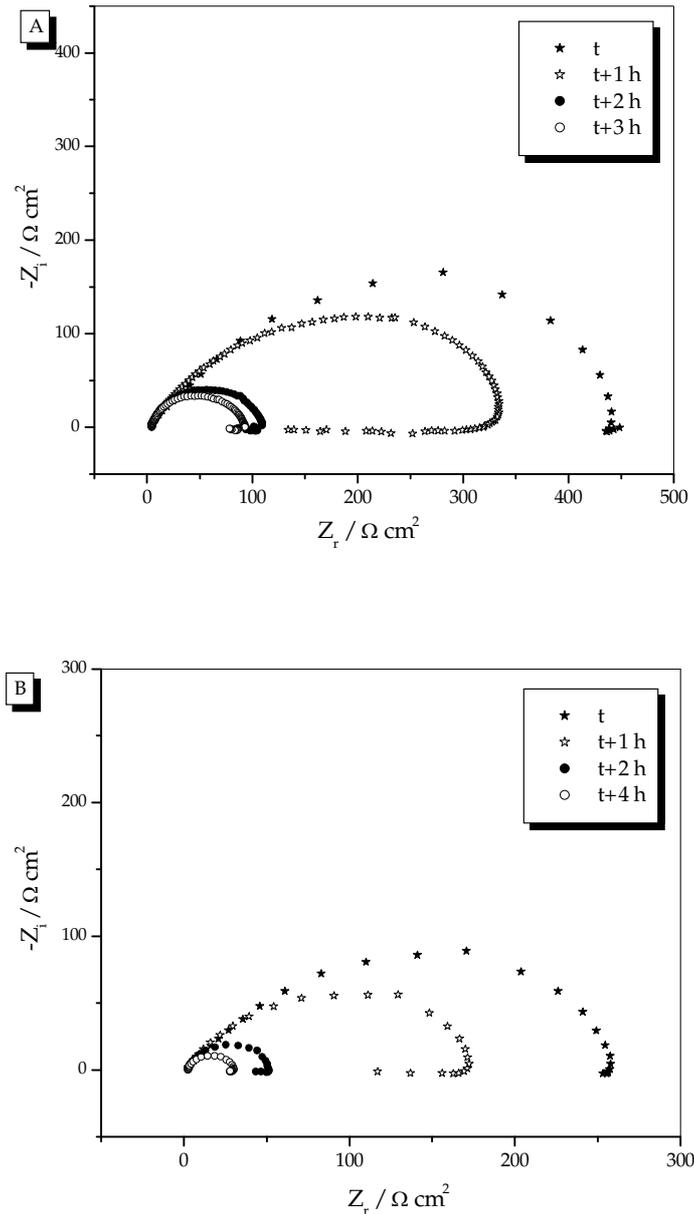


Figure 4.16. Vieillessement dans une solution d'acide chlorhydrique molaire, de l'électrode d'acier XC38 modifiée par une SAM de PYDPTU. A : $t_{\text{imm}} = 20$ heures et inhibiteur à 10^{-3} M dans l'éthanol ; B : $t_{\text{imm}} = 4$ heures et inhibiteur à $5 \cdot 10^{-4}$ M dans l'éthanol.

Le vieillissement de l'électrode dans la solution corrosive se traduit par une diminution de la taille du spectre mais ne change pas son allure. Ainsi, la surface de l'électrode se détériore progressivement, au cours du temps, ce qui provoque une augmentation de la surface active sur laquelle la dissolution se poursuit. La résistance de polarisation (diamètre de la boucle capacitive) diminue, traduisant ainsi la dégradation

avec le temps de la monocouche adsorbée de PYDPTU, et donc sa fragilité. Nous constatons également que la monocouche se dégrade rapidement dans la solution corrosive, ceci pourrait être lié à un problème d'adhérence de cette monocouche sur la surface de l'acier. Notons enfin que des études du vieillissement de l'électrode d'acier modifiée, dans d'autres milieux électrolytiques tels que HCl 0,1 M et H₂SO₄ 0,5 M, ont abouti aux mêmes constatations.

4.4. CONCLUSION

Le présent chapitre a été consacré à l'étude de l'effet d'inhibition d'une monocouche organique auto-assemblée de PYDPTU, vis-à-vis de la corrosion de l'acier XC38 en milieu HCl 1M. Cette monocouche, formée spontanément par simple immersion du métal dans une solution contenant l'inhibiteur préalablement dissous dans l'éthanol, a été caractérisée par polarisation potentiodynamique et linéaire ainsi que par spectroscopie d'impédance électrochimique.

Les résultats obtenus confirment que l'adsorption des molécules de PYDPTU sur la surface du métal conduit à la formation d'un film protecteur qui entraîne l'augmentation de la résistance de transfert de charge et la diminution de la capacité de la double couche. De plus, l'augmentation de la résistance de transfert parallèlement à la diminution de la capacité de la double couche, lorsque et la concentration en inhibiteur et le temps d'auto-assemblage augmentent, traduit une amélioration du pouvoir protecteur de la couche adsorbée, par suite d'un plus grand taux de recouvrement de la surface. Toutefois, les performances inhibitrices de la couche adsorbée diminuent pour des temps d'immersion supérieurs à 20 heures. De plus, et malgré la bonne efficacité inhibitrice des SAMs de PYDPTU, ce composé présente un inconvénient majeur en raison de l'instabilité des monocouches formées comme cela a été montré par l'étude du vieillissement de l'électrode modifiée dans différents milieux électrolytiques. Toutefois, l'inhibition de la corrosion par les monocouches auto-assemblée reste tout de même privilégiée, à notre avis, en raison de ses avantages, sur le plan environnemental surtout, comparés à l'inhibition de la corrosion par immersion directe de l'inhibiteur dans la solution corrosive.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] F. Schreiber, *Prog. in Surf. Sci.*, 65 (2000) 151.
- [2] A. Ulman, *An introduction to ultrathin organic films: From Langmuir–Blodgett to selfassembly*, New York: Academic Press, (1991).
- [3] L.H. Dubois and R.G. Nuzzo, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 43 (1991) 437.
- [4] D. Chen, J. Li, *Surf. Sci. Reports*, 61 (2006) 445.
- [5] A. Ulman, *Chem. Rev.*, 96 (1996) 1533.
- [6] I. Felhosi, E. Kalman, *Corros. Sci.*, 47 (2005) 695.
- [7] I. Felhosi, J. Telegdi, G. Palinkas et al., *Electrochimica Acta*, 47 (2002) 2335.
- [8] N.K. Chaki, M. Aslam, J. Sharma et al., *Proc. Indian Acad. Sci.*, 113 (2001) 659.
- [9] <http://www.nobel.se/chemistry/laureates/1932/langmuir-bio.html>.
- [10] W.C. Bigelow, D.L. Pickett et W.A. Zisman, *J. Coll. Interf. Sci.*, 1 (1946) 513.
- [11] R.G. Nuzzo et D.L. Allara, *J. Amer. Chem. Soc.*, 105 (1983) 4481.
- [12] W. Deng, L. Yang, C. Wang et al., *Chinese Science Bulletin*, 43 (9) (1998) 705.
- [13] P.E. Laibinis, G.M. Whitesides, D.L. Allara et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 7152.
- [14] P.E. Laibinis, G.M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 9022.
- [15] Y. Yamamoto, H. Nishihara et K. Aramaki, *J. Electrochem. Soc.*, 140 (1993) 436.
- [16] M. Itoh, H. Nishihara H. et K. Aramaki, *J. Electrochem. Soc.*, 141 (1994) 2018.
- [17] G.K. Jennings, P.E. Laibinis, *Colloids Surf. A*, 116 (1996) 105.
- [18] G.K. Jennings, J.C. Munro, T.-H. Yong et al., *Langmuir*, 14 (1998) 6130.
- [19] M. Stratmann, *Adv. Mater*, 29 (1990) 191.
- [20] M. Volmer-Uebing, B. Reynders, M. Stratmann, *Werkst. Korros.*, 42 (1991) 19.
- [21] K. Nozawa, H. Nishihara, K. Aramaki, *Corros. Sci.*, 39 (1997) 1625.
- [22] G. Grundmeier, C. Reinartz, M. Rohwerder et al., *Electrochim. Acta*, 43 (1998) 165.
- [23] K.F. Khaled, N. Hackerman, *Electrochim. Acta*, 48 (2003) 2715.
- [24] K. Aramaki, T. Shimura, *Corros. Sci.*, 46 (2004) 2533.
- [25] K. Aramaki, T. Shimura, *Corros. Sci.*, 47 (2005) 1582.
- [26] H. Ma, T. Song, H. Sun et al., *Thin Solid Films*, 516 (2008) 1020.
- [27] Y. Feng, S. Chen, H. Zhang et al., *Appl. Surf. Sci.*, 253 (5) (2006) 2812.
- [28] Y. Feng, S. Chen, J. You et al., *Electrochimica Acta*, 53 (2007) 1743.
- [29] Y. Feng, S. Chen, W. Guo et al., *Appl. Surf. Sci.*, 253 (2007) 8734.

- [30] Y. Feng, S. Chen, W. Guo et al., *J. Electroanal. Chem.*, 602 (2007) 115.
- [31] X. Liu, S. Chen, H. Zhai et al., *Electrochem. Comm.*, 9 (2007) 813.
- [32] J. Zhou, S. Chen, L. Zhang et al., *J. Electroanal. Chem.*, 612 (2008) 257.
- [33] Z. Zhang, S. Chen, Y. Li et al., *Corros. Sci.*, 51 (2009) 291.
- [34] Z. Zhang, S. Chen, Y. Feng *J. Serb. Chem. Soc.* 74 (4) (2009) 407.
- [35] X. Liu, S. Chen, H. Ma, *Appl. Surf. Sci.*, 253 (2006) 814.
- [36] D.-S. Kong, S-L. Yuan, Y.-X. Sun, *Surf. Sci.*, 573 (2004) 272.
- [37] G. Shustak, A.-J. Domb, D. Mandler, *Langmuir*, 20 (2004) 7499.
- [38] A. Raman, M. Dubey, I. Gouzman et al., *Langmuir*, 22 (2006) 6469.
- [39] A. Raman, E.S. Gawalt, *Langmuir*, 23 (2007) 2284.
- [40] A. Alagta, I. Felhosi, I. Bertoti et al., *Corros. Sci.*, 50 (2008) 1644.
- [41] S. Ghareba, S. Omanovic, *Corros. Sci.*, 52 (2010) 2104.
- [42] A. Popova, S. Raicheva, E. Sokolova, *Langmuir*, 12 (1996) 2083.
- [43] K.F. Khaled, M.A. Amin, *Corros. Sci.*, 51 (2009) 1964.
- [44] K. Benchekroun, F. Dalard, J.-J Rameau, *New J. Chem.*, 26 (2002) 946.
- [45] M. Dupart, M. Lafont, F. Dabasi, *J. Electrochim. Acta*, 30 (1985) 353.
- [46] M.S. Morad, *Corros. Sci.*, 42 (2000) 1318.
- [47] G.W. Walter, *Corros. Sci.*, 26 (9) (1986) 681.
- [48] L. Beaubier, I. Epelboin, J. C. Lestrade, *Surface Thednology*, 4 (1978) 237.
- [49] F. Mansfeld, C.H. Tsai, *Corros. Sci.*, 47 (1991) 958.
- [50] M. Ehteshamzade, T. Shahrabi, M.G. Hosseini, *Appl. Surf. Sci.*, 252 (2006) 2949.
- [51] C. Liang, P. Wang, B. Wu, *J. Solid State Electrochem.*, 14 (8) (2010) 1391.
- [52] G. Li, H. Ma, Y. Jiao et al., *J. Serb. Chem. Soc.*, 69 (10) (2004) 791.
- [53] R. Solmaz, G. Kardas, B. Yazıcı, *Colloids and Surfaces A*, 312 (1) (2008) 7.
- [54] P. Bommersbach, *Thèse de doctorat INSA Lyon*, N° d'ordre 05ISAL0060 (2005).
- [55] E. L. Din-Stirbu, *Thèse de doctorat INSA Lyon*, (2005).
- [56] D.A. Lopez, S.N. Simison, S.R. de Sanchez, *Corros. Sci.*, 47 (2005) 735.
- [57] D. Loveday, P. Peterson, B. Rodgers, *Ganrry Instruments, JCT Coatings Tech*, (2004) 88.
- [58] Y. Abboud, A. Abourriche, T. Saffaj et al., *Desalination*, 237 (2009) 175.
- [59] M. Behpour, S.M. Ghoreishi, N. Soltani et al, *Corros. Sci.*, 50 (2008) 2172.
- [60] S. Cheng, S. Chen, T. Liu et al, *Mater. Lett.*, 61 (2007) 3276.
- [61] J.B. Brzoska, N. Shahidzadeh, F. Rondelez, *Nature*, 360 (1992) 719.

CONCLUSION GÉNÉRALE

CONCLUSION GÉNÉRALE

Le présent travail a été consacré à l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 par le pyridinyl di-(phénylthiourée) dans l'acide chlorhydrique molaire. La démarche pour étudier les propriétés inhibitrices de ce composé organique s'est articulée autour de deux approches qui se distinguent par la forme sous laquelle l'inhibiteur est introduit dans la solution corrosive ; molécules actives pour la première et monocouches auto-assemblées pour la deuxième. L'évaluation des propriétés inhibitrices du PYDPTU a été effectuée par des méthodes électrochimiques stationnaires (polarisations potentiodynamique et linéaire) et/ou transitoires (spectroscopie d'impédance électrochimique).

Les résultats obtenus par la méthode classique d'inhibition par immersion directe de l'inhibiteur, ont montré que ce composé inhibe efficacement la corrosion de l'acier en milieu acide. Son efficacité inhibitrice augmente d'une part avec sa concentration (84% dès $2,5 \cdot 10^{-5}$ M), et d'autre part avec la température du milieu agressif (96% à $8 \cdot 10^{-5}$ M et à 50°C). Le PYDPTU présente de surcroît un caractère d'inhibition mixte et agit par simple adsorption en bloquant les sites actifs de la surface de l'acier. L'étude thermodynamique a montré que l'adsorption de cet inhibiteur à la surface de l'acier est spontanée et suit le modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Plusieurs facteurs nous ont enfin permis de mettre en évidence la nature chimisorptive de cette adsorption : l'énergie d'activation apparente du processus de dissolution de l'acier qui est plus faible en présence de l'inhibiteur qu'en son absence ; l'augmentation de l'efficacité inhibitrice avec la température ; les grands valeurs négatives de l'énergie libre d'adsorption ainsi que les valeurs positives de l'enthalpie d'adsorption.

L'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier par des monocouches auto-assemblées, a quant à elle, bien mis en évidence la formation d'un film protecteur à la surface du métal après l'immersion préalable de ce dernier dans une solution contenant les

molécules dissoutes de l'inhibiteur. L'adsorption de ce dernier à la surface de l'acier est spontanée et suit le modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir. D'autre part, l'augmentation de la résistance de transfert de charge parallèlement à la diminution de la capacité de double couche, lorsque la concentration en inhibiteur et le temps d'auto-assemblage augmentent, traduit une amélioration du pouvoir protecteur de la couche adsorbée. Toutefois, et malgré la bonne efficacité inhibitrice des SAMs obtenues, les performances inhibitrices de la couche adsorbée diminuent pour des temps d'immersion longs. Ce composé présente, de plus, un inconvénient majeur en raison de l'instabilité des monocouches formées.

Les SAMs n'ayant pas fait l'objet de travaux antérieurs au laboratoire, ce travail se voulait donc une première contribution à la compréhension de l'inhibition de la corrosion par les monocouches auto-assemblées. En perspective, Il serait plus judicieux d'étudier l'inhibition de la corrosion de l'acier par des SAMs de PYDPTU qui doivent être obtenues dans les mêmes conditions opératoires, notamment de concentration, que la technique d'immersion directe afin de pouvoir comparer correctement ces deux techniques d'inhibition. Il serait également souhaitable que cette étude fasse appel à des techniques de caractérisation de surface telles que la spectroscopie des photoélectrons XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) afin de vérifier l'état de la surface métallique recouverte du film protecteur et confirmer la nature de l'adsorption des molécules inhibitrices.