

007/547-17/01  
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BAKR BELKAID - TLEMCCEN  
FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE

THESE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN CHIMIE

par

BENALI OMAR

Etude électrochimique et gravimétrique de l'inhibition de  
la corrosion du cuivre et de deux aciers au carbone par  
quelques composés organiques soufrés en milieux acides

Soutenue publiquement le dimanche 27 mai 2007, devant le jury d'examen composé de :

Président

B. TABTI

Professeur à l' U. A. B. B. - Tlemcen

Examineurs

M. TRAISNEL

Professeur à l'Université de Lille (France)

H. BENAÏSSA

Professeur à l' U. A. B. B. - Tlemcen

S. GHALEM

Professeur à l' U. A. B. B. - Tlemcen

A. HANNANI

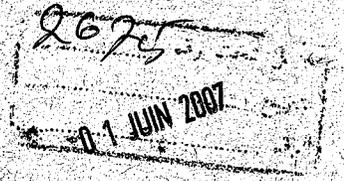
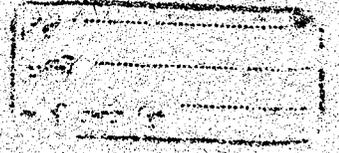
Maître de Conférences à l'U. S. T. H. B. - Alger

Directeur de Thèse

L. LARABI

Maître de Conférences à l' U. A. B. B. - Tlemcen





# Dédicace

## **DEDICACE**

*Je dédie ce travail à mes parents,*

*A mes frères et sœurs,*

*A ma femme et mes deux enfants,*

*A toute ma famille.*

*A ceux qui me sont chers.*

# **Remerciements**

# Remerciements

Ce travail a été effectué dans le laboratoire de « chimie des eaux et corrosion », à l'Université Abou Bekr Belkaïd - Tlemcen.

Je remercie chaleureusement mon Directeur de thèse, Monsieur Larabi Lahcène, Maître de conférences à l'Université Abou Bekr Belkaïd - Tlemcen. Il a su faire découvrir au chimiste que je suis, le plaisir et la patience nécessaire dans la recherche. Il a été présent dans mes débuts incertains et dans mes moments de découragements.

C'est un honneur pour moi de compter Monsieur Traisnel Michel, Professeur à l'université de Lille (France) parmi les membres de jury. Je lui suis reconnaissant d'avoir accepté spontanément d'en faire partie.

Je remercie également Monsieur Tabti Boufeldja, Professeur et Doyen de la faculté des sciences à l'université Abou Bakr Belkaïd - Tlemcen, pour avoir accepté de présider le jury.

Je suis très reconnaissant envers Messieurs Benaïssa Houcine, Professeur à l'université Abou Bekr Belkaïd (UABB - Tlemcen), Ghalem Saïd, Professeur à l'université Abou Bekr Belkaïd (UABB - Tlemcen) et Hannani Ahmed Maître de conférences à l'université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediène (USTHB - Alger), d'avoir bien voulu consacrer une partie de leur précieux temps pour participer au jury.

Ma gratitude va ensuite à Monsieur Mekelleche sidi Mohamed, Professeur à l'Université Abou Bekr Belkaïd (Tlemcen) pour sa collaboration dans les calculs théoriques.

Je remercie infiniment le professeur Léon Gengembre, Professeur à l'université de Lille (France), pour la réalisation des analyses XPS.

Cette étude est l'aboutissement d'un travail d'équipe. Aussi, je souhaite remercier tous les intervenants directs ou non et plus particulièrement ceux qui m'ont encouragé et soutenu durant la réalisation de ce travail, ainsi que pour les moments de détente que nous avons partagés ensemble. Je tiens à remercier tous les membres du laboratoire de chimie des eaux et corrosion: Monsieur Harek Yahia, Monsieur Reguig Abdellatif, Monsieur Merah Salah et Madame Harek Houria.

Que tous que je n'ai pas cités, thésards et étudiants de passage au sein du laboratoire, soient remerciés.

Enfin, j'exprime ma plus grande sympathie envers ma famille et mes amis. Leurs encouragements, leur confiance et leur gentillesse m'ont touché et donné le soutien moral qui m'a permis d'aboutir.

# **Sommaire**

# *Sommaire*

<b>Introduction générale</b>	<b>5</b>
<b>Chapitre I : Analyse bibliographique sur l'inhibition de la Corrosion</b>	<b>8</b>
<b>I. 1. Notions de corrosion des métaux</b>	<b>9</b>
<b>I. 2. Les facteurs de la corrosion</b>	<b>11</b>
<b>I. 3. Mode de protection contre la corrosion</b>	<b>11</b>
<b>I. 4. Inhibiteurs de corrosion</b>	<b>12</b>
<b>I. 5. Adsorption des inhibiteurs à la surface des métaux</b>	<b>13</b>
<b>I. 5. 1. Adsorption physique</b>	<b>14</b>
<b>I.5. 2. Adsorption chimique</b>	<b>14</b>
<b>I. 5. 3 Influence de la concentration sur l'adsorption</b>	<b>15</b>
<b>I. 5. 3. 1. Isotherme de type Freundlich</b>	<b>17</b>
<b>I. 5. 3. 2. Isotherme de type Langmuir</b>	<b>17</b>
<b>I. 5. 3. 3. Isotherme de type Temkin</b>	<b>19</b>
<b>I. 5. 3. 4. Isotherme de type Frumkin</b>	<b>20</b>
<b>I. 5. 3. 5. Isotherme de Bockris-Swinkels</b>	<b>22</b>
<b>I. 5. 3. 6. Isothermes de Flory-Huggins et de Flory-Huggins-Dhar</b>	<b>24</b>
<b>I. 6. Interface métal électrolyte</b>	<b>24</b>
<b>I. 7. Méthodes permettant la détermination des vitesses de corrosion</b>	<b>27</b>
<b>I. 7. 1. Méthodes électrochimiques</b>	<b>27</b>
<b>I. 7. 1. 1. Courbes courant-tension (courbes de polarisation)</b>	<b>27</b>
<b>I. 7. 1. 2. La spectroscopie d'impédance électrochimique</b>	<b>31</b>
<b>I. 7. 2 La méthode gravimétrique (perte de masse)</b>	<b>36</b>
<b>I. 8. Méthodes d'analyses de surface</b>	<b>37</b>
<b>I. 8. 1. Le Microscope Electronique à Balayage (MEB)</b>	<b>37</b>
<b>I. 8. 2. La Microscopie à Force Atomique (AFM)</b>	<b>37</b>
<b>I. 8. 3. La Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS)</b>	<b>38</b>
<b>I. 9. Corrélation entre structure moléculaire et efficacité inhibitrice</b>	<b>39</b>
<b>Références bibliographiques</b>	<b>41</b>
<b>Chapitre II: Partie expérimentale: Inhibiteurs et méthodes utilisées</b>	<b>45</b>
<b>II. 1. Introduction</b>	<b>46</b>

II. 2. Inhibiteurs testés	46
II. 2. 1. Le 2-mercapto 1-méthyl Imidazole (MMI)	46
II. 2. 2 Synthèse des dérivées thiourées	47
II. 2. 2. 1. La N-naphtyl N'-phénylthiourée (NPTU)	47
II. 2. 2. 2. La N,N'-diphénylthiourée (DPTU)	48
II. 3. Préparation des solutions et des échantillons	48
II. 4. Matériaux utilisés	48
II. 5. Moyens d'investigations	49
II. 5. 1. Mesures gravimétriques	49
II. 5. 2. Mesures électrochimiques	49
II. 5. 3. Formules utilisées pour déterminer l'efficacité inhibitrice	50
II. 5. 4. Calculs théoriques	52
II. 5. 5. Analyse de surface par Spectroscopie de photoélectrons X	53
Références bibliographiques	54
Chapitre III. Etude de l'effet de l'inhibition du 2-mercapto 1-méthyl imidazole vis-à-vis de la corrosion de l'acier au carbone XC38 en milieux $H_2SO_4$ 0,5 M et $HClO_4$ 1M	56
III. 1. Introduction	57
III. 2. Etude de l'inhibition dans $H_2SO_4$ 0,5 M	58
III. 2. 1. Conditions expérimentales	58
III. 2. 1. 1. Inhibiteur utilisé	58
III. 2. 1. 2. Matériau utilisé	58
III. 2. 1. 3. Préparation des solutions et des échantillons	58
III. 2. 2. Résultats et discussions	58
III. 2. 2. 1. Etude gravimétrique	58
III. 2. 2. 2. Mesures électrochimiques	60
III. 2. 2. 3. Spectroscopie d'impédance électrochimique	62
III. 2. 3. Influence du temps d'immersion	66
III. 2. 4. Isothermes d'adsorption	69
III. 2. 5. Influence de la température	71
III. 3. Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 dans $HClO_4$ 1 M	76
III. 3. 1. Conditions expérimentales	76

III. 3. 2. Résultats et discussions	76
III. 3. 2. 1. Etude gravimétrique	76
III. 3. 2. 2. Mesures électrochimiques	77
III. 3. 2. 3. Spectroscopie d'impédance électrochimique	79
III. 3. 3. Influence de la température	81
III. 3. 4. Isothermes d'adsorption	85
III. 3. 5. Analyse de surface par Spectroscopie de photoélectrons X	89
III. 5. Conclusion	92
Références bibliographiques	93
Chapitre IV. Etude de l'inhibition de la corrosion du cuivre par le 2-mercapto 1-méthyl imidazole en milieu HCl 1M et H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M	96
IV. 1. Introduction	97
IV. 2 Conditions expérimentales	98
IV. 2. 1 Mesures gravimétriques	98
IV. 2. 2 Mesures électrochimiques	98
IV. 3 Résultats et discussions	98
IV. 3. 1 Etude gravimétrique	99
IV. 3. 2 Mesures électrochimiques	99
IV. 3. 2. 1 Courbe de polarisation	99
IV. 3. 2. 1. 1 Cas de l'acide HCl 1M	99
IV. 3. 2. 1. 2 Cas de l'acide H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M	102
IV. 3. 2. 2 Spectroscopie d'impédance électrochimique	104
IV. 3. 2. 2. 1 Cas de l'acide HCl 1M	104
IV. 3. 2. 2. 2 Cas de l'acide H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M	107
IV. 3. 3 Isothermes d'adsorption	108
IV. 3. 4 Influence de la température	111
V. 4 Conclusion	115
Références bibliographiques	116

<b>Chapitre V. Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier laminé en milieu acide par la N-naphtyl N'-phenylthiourée et la N, N'-diphenylthiourée</b>	<b>119</b>
V. 1 Introduction	120
V. 2 Conditions expérimentales	120
V. 3 Résultats et discussions	121
V. 3. 1. Etude de l'addition de la N- phenyl N'-phenylthiouré	121
V. 3. 1. 1. Courbes de polarisation	121
V. 3. 1. 2. Spectroscopie d'impédance électrochimique	124
V. 3. 2 Etude de l'addition de la N-naphtyl N'-phenylthiourée	126
V. 3. 2. 1. Etude gravimétrique	126
V. 3. 2. 2. Courbes de polarisation	127
V. 3. 2. 3. Spectroscopie d'impédance électrochimique	130
V. 4. Influence de la température	133
V. 5. Isotherme d'adsorption	138
V. 6. Etude thermodynamique de l'adsorption du NPTU sur l'acier laminé à froid dans HClO <sub>4</sub> 1M	140
V. 6. 1. Considérations cinétiques	143
V. 6. 2 Considérations thermodynamiques	144
V. 4 Conclusion	146
Références bibliographiques	148
<b>Chapitre VI Corrélation entre structure moléculaire et efficacité inhibitrice</b>	<b>150</b>
VI. 1. Introduction	151
VI. 2 Méthodes et techniques utilisées	151
VI. 3. Résultats et discussions	153
VI. 3. 1. Etude du 1-Mercapto 1-methyl Imidazole	153
VI. 3.2. Etude des dérivés thiourées	157
VI. 4 Conclusion	159
Références bibliographiques	160
Conclusion générale	162

# **Introduction générale**

## INTRODUCTION GENERALE

La corrosion cause un grand préjudice à l'économie internationale. Les pertes de fonte et d'acier dues à la corrosion se comptent par dizaines de millions de tonnes. De plus, la corrosion peut provoquer des accidents aux conséquences désastreuses et, dans certains cas, contribuer à la pollution de l'environnement naturel.

La protection contre ce fléau, souci majeur pour les pays industrialisés où les coûts de la corrosion représentent trois à quatre pour-cent du produit national brut, constitue l'une des plus importantes recherches scientifiques et techniques actuelles. Les constructions mécaniques y sont particulièrement sensibles. Plusieurs solutions ont été utilisées pour résoudre ce problème, nous pouvons citer :

- ❖ L'application de revêtement,
- ❖ La protection électrochimique,
- ❖ L'utilisation des inhibiteurs.

Les inhibiteurs organiques sont de plus en plus utilisés car leur usage semble être une réponse pratique pour protéger le métal. Un inhibiteur organique correspond, dans certains cas, à une molécule organique comportant deux parties : la première constitue la partie se fixant sur le site d'adsorption, la seconde, grâce à son encombrement stérique empêche l'approche de molécules agressives. Il s'avère donc qu'il y a un grand intérêt à développer de nouveaux composés organiques qu'on utilise comme inhibiteurs à cause de la grande variété des systèmes matériau - milieu agressif, chaque système exigeant un inhibiteur approprié.

L'analyse des conditions nécessaires à l'utilisation des inhibiteurs et l'étude des mécanismes d'adsorption associés présentent donc un grand intérêt pratique et scientifique. Ce thème de recherche a fait l'objet de nombreux travaux mais la diversité des résultats, liés aux différentes conditions expérimentales envisagées (formes des échantillons, mode d'ajout des inhibiteurs, durée d'exposition, méthode d'étude utilisée, ...), rend la synthèse difficile.

Dans ce travail, nous avons abordé le phénomène d'inhibition de corrosion en intégrant les paramètres précédents et en mettant l'accent particulièrement sur le

mécanisme d'adsorption. Pour essayer d'apporter notre contribution dans ce domaine nous nous sommes accés principalement sur la nature et la structure de l'inhibiteur, la nature du substrat étant reléguée en deuxième plan. C'est la raison pour laquelle notre choix s'est porté sur quelques composés organiques ayant dans leurs molécules des atomes d'azote et de soufre et nous avons tenté d'apporter quelques éclaircissements concernant leur mode d'action en lien avec leur structure et leur forme.

La thèse que nous présentons doit être donc considérée comme une « contribution à l'étude de l'inhibition de corrosion en milieux acides de certains métaux et alliage par quelques composés organiques ». Nous nous sommes intéressés à l'étude du pouvoir inhibiteur de la corrosion de l'acier XC38 et du cuivre par le 1-méthyl 2-mercapto imidazole dans différents milieux acides ; et à la préparation des dérivées de la thiourée et leur utilisation en tant qu'inhibiteurs de corrosion d'un acier laminé à froid dans  $H_2SO_4$  0,5 M et  $HClO_4$  1M.

Le premier chapitre est relatif à un exposé bibliographique général sur le problème de la corrosion en général et sur l'utilisation des inhibiteurs comme moyens de protection en particulier. Considérant l'extraordinaire abondance d'articles sur ce sujet, nous avons préféré procéder à une étude bibliographique « sélective » ayant un lien avec les différents chapitres de cette thèse afin d'éviter toute dispersion.

Le second chapitre est consacré à l'exposé des techniques expérimentales et des solutions et matériaux utilisés.

Le troisième chapitre consiste à l'étude de l'effet de l'inhibition du 1-méthyl 2-mercapto imidazole (MMI) vis-à-vis de la corrosion de l'acier XC38 dans  $H_2SO_4$  0,5 M et  $HClO_4$  1M.

L'inhibition de la corrosion du cuivre dans  $HCl$  1M et  $H_2SO_4$  0,5 M par le MMI a fait l'objet du quatrième chapitre.

Dans le cinquième chapitre l'aspect quantitatif de l'inhibition d'un acier laminé à froid dans  $H_2SO_4$  0,5 M et  $HClO_4$  1M par la N-naphtyl N'-phenylthiourée (NPTU) et la N,N'-diphenylthiourée (DPTU) a été appréhendé.

Dans le but de déterminer l'influence de la structure moléculaire sur l'inhibition et d'établir une corrélation entre la structure moléculaire et l'efficacité inhibitrice, le calcul de quelques paramètres quanto-chimiques est présenté dans le sixième chapitre. Au terme de ce chapitre nous proposons un mécanisme d'adsorption basé sur la structure et la forme des inhibiteurs sous investigation.

L'action inhibitrice est évaluée à l'aide des techniques électrochimiques (courbes de polarisation, mesures de  $R_p$  et spectroscopie d'impédance) et par la méthode de pertes de masses.

# Chapitre I

# **Chapitre I**

**Analyse bibliographique sur  
l'inhibition de la corrosion**

## I. 1. Notions de corrosion des métaux

La corrosion est définie comme étant le phénomène suivant lequel les métaux ont tendance, sous l'action d'un agent atmosphérique ou réactif chimique, à retourner à leur état originel d'oxyde, sulfure, carbonate,... plus stable par rapport au milieu considéré, et ainsi à subir une détérioration de leurs propriétés [1].

Ce phénomène fâcheux, incontrôlable est un processus spontané qui s'effectue dans la grande majorité des cas sans apport d'énergie d'une source extérieure quelconque. Etant donné l'utilisation variée, de plus en plus grande des métaux et alliages dans la vie moderne, le problème de la corrosion prend de nos jours une importance considérable. En effet, l'importance de l'étude de la corrosion est double :

- La première est économique, elle concerne la réduction des pertes de matériel qui résultent des détériorations ou des ruptures soudaines de tubulures, des réservoirs, de pièces métalliques de machines, de coques des navires, de structures marines, etc...
- La seconde est la conservation appliquée premièrement aux ressources de métal dont les réserves mondiales sont limitées et dont la destruction implique des pertes correspondantes d'énergie accompagnant la production et la fabrication des structures métalliques.

Ainsi, la corrosion est un problème qui intéresse les industriels, les ingénieurs et les scientifiques. Suite aux efforts déployés par ces derniers, la compréhension des mécanismes régissant les différents phénomènes de corrosion n'a pas cessé de se développer et ceci dans le but d'améliorer les procédés capables de lutter contre ce fléau.

Le principal mobile de la recherche en corrosion provient, de facteurs économiques. Les pertes subies par l'industrie, se chiffrent à plusieurs milliards de dollars annuellement.

La corrosion d'un métal ou d'un alliage peut se développer suivant différents modes. On distingue la corrosion chimique, la corrosion électrochimique et la corrosion biochimique des métaux.

*La corrosion chimique* se produit en absence d'électrolyte et, le plus souvent, à température élevée, sans échange d'électrons entre le métal et l'oxydant.

*La corrosion électrochimique* se produit en présence d'un électrolyte par transfert d'électrons entre deux sites du métal anodique et cathodique, et les zones qui constituent les anodes sont donc attaquées. La corrosion électrochimique est donc un phénomène d'oxydo-réduction qui se produit lorsque le métal est en contact avec l'électrolyte qui représente généralement le milieu agressif. A l'anode, il y a oxydation des atomes métalliques avec formation des cations (dissolution du métal), à la cathode, il y a réduction de l'oxydant dissous dans la solution. En milieu acide la réaction cathodique est une réduction des ions hydrogènes et de l'oxygène dissous dans l'électrolyte. Les métaux, même les plus purs, ne sont en général pas monophasés. Lorsqu'ils sont plongés dans un réactif, ils sont donc le plus souvent sièges d'une corrosion électrochimique qui se superpose à la corrosion chimique proprement dite.

La *corrosion biochimique (bactérienne)* est due à l'activité vitale des divers microorganismes utilisant le métal comme milieu nutritif ou sécrétant des produits qui altèrent le métal. Son évolution est favorisée par les sols de composition déterminée, les eaux stagnantes et certains produits organiques.

Il faut noter qu'en général les métaux purs présentent une meilleure résistance à la corrosion comparée aux métaux qui contiennent des impuretés ou alliages (appelés métaux hétérogènes).

Il y a trois façons pour le développement de la corrosion : uniforme, intergranulaire et par piqûres. La corrosion uniforme se manifeste avec la même vitesse en tous points du métal. On l'observe aussi bien dans la corrosion sèche que dans la corrosion en solution. Quant à la corrosion intergranulaire elle se manifeste aux joints de grains. Elle est due en général à la précipitation d'une phase ou à la formation préférentielle d'un produit de corrosion aux joints de grains. C'est un type particulièrement dangereux car, bien que la quantité de métal attaqué soit faible, les caractéristiques mécaniques du métal sont altérées et les fissures ainsi produites affaiblissent le métal. De plus, ce type de corrosion peut conduire à la perforation rapide des tôles épaisses.

Enfin la corrosion par piqûres se localise en certains points de la surface métallique. Ce type de corrosion peut avoir plusieurs origines :

- Existence d'une solution,
- Discontinuité dans la couche protectrice recouvrant le métal
- Présence de gouttelettes d'un électrolyte à la surface.

## **I. 2. Les facteurs de la corrosion**

La corrosion se manifeste en présence de deux partenaires, le métal (ou l'alliage) d'une part et le réactif d'autre part. On conçoit qu'elle dépendra à la fois des caractéristiques du métal et du réactif. Les phénomènes de corrosion dépendent alors d'un grand nombre de facteurs, qui peuvent être classés en quatre groupes principaux :

- Le premier groupe est relatif aux facteurs définissant le réactif, par exemple la concentration du réactif, la teneur en oxygène dans le milieu, le pH de ce dernier, la température, la pression...
- Le second groupe concerne le métal ou l'alliage dont la connaissance de la composition chimique est nécessaire, mais tout à fait insuffisante. Il faut donc connaître en plus de la composition chimique du métal, les traitements mécaniques et thermiques subis par ce dernier de façon à savoir quelle est sa structure.
- Le troisième groupe réunit les facteurs qui définissent les conditions d'emploi, telles que l'état de surface, la forme des pièces, les sollicitations mécaniques, l'emploi d'inhibiteurs etc.
- Le quatrième groupe regroupe les facteurs qui dépendent du temps. On cite le vieillissement, les tensions mécaniques et les modifications des revêtements mécaniques.

## **I. 3. Mode de protection contre la corrosion**

Comme la corrosion est le résultat de l'interaction entre le métal ou l'alliage et la solution, il sera possible de lutter contre ce phénomène en agissant sur l'un ou l'autre des deux partenaires. Le choix de telle ou telle méthode est dicté par son efficacité dans chaque cas précis ainsi que par les avantages économiques qu'elle procure. Les méthodes de protection contre la corrosion les plus utilisées sont les suivantes :

- Les méthodes électriques ; elles reposent sur la variation des propriétés électrochimiques du métal sous l'effet du courant polarisant.
- Les méthodes basées sur la variation des propriétés du métal corrodant.
- Les méthodes fondées sur la variation de propriétés du milieu corrosif.
- Les méthodes combinées ; par exemple, pour mieux protéger la tuyauterie souterraine, en plus des moyens mécaniques de protection (revêtement avec

## I. 5. Adsorption des inhibiteurs à la surface des métaux

Il est généralement admis que la réaction de dissolution du métal comporte des étapes élémentaires avec formation des intermédiaires adsorbés [9-12]. Les inhibiteurs peuvent retarder la réaction de réduction de l'hydrogène et / ou le processus de dissolution anodique du métal en milieu acide, selon les principaux mécanismes suivants :

- Le changement de la structure de la double couche à l'interface métal / électrolyte. Les vitesses des réactions électrochimiques sont ainsi affectées [8, 13, 14].
- La formation d'une véritable barrière physique.
- La diminution de la réactivité du métal.
- La participation de l'inhibiteur aux réactions partielles à l'électrode.

Le mécanisme d'inhibition par une diminution de la réactivité du métal n'implique pas forcément un recouvrement complet de la surface du métal par les espèces adsorbées. L'inhibiteur s'adsorbe sur des sites actifs sans altérer le mécanisme des réactions électrochimiques partielles. Il bloque les sites et réduit la vitesse de la réaction cathodique, anodique ou les deux, en conséquence du pourcentage des sites actifs recouverts par l'inhibiteur [15]. Leur efficacité dépend, entre autres, de leurs structures moléculaires et de leur concentration.

Les inhibiteurs agissent par adsorption à la surface des métaux en premier lieu, avant d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion. Dans les solutions aqueuses, en raison de leur caractère polaire, les molécules d'eau s'adsorbent à la surface du métal. Les inhibiteurs organiques efficaces doivent donc déplacer les molécules d'eau adsorbées. D'après Bockris [16], l'adsorption d'une substance organique à la surface du métal peut être décrite par la réaction suivante :



Les indices *sol* et *ads* signifient, en solution et adsorbé, et *n* représente le nombre de molécules d'eau déplacées à partir de la surface pour chaque molécule organique adsorbée.

Ce nombre *n* est indépendant du recouvrement et de la charge du métal, mais dépend de l'aire géométrique de la molécule organique par rapport à celle de l'eau. Le déplacement des molécules d'eau par les molécules organiques est gouverné par une énergie d'interaction entre le métal et les molécules d'eau.

La variation globale d'énergie libre d'adsorption  $\Delta G_{ads}$  qui résulte de l'adsorption des molécules d'inhibiteurs peut s'écrire selon l'équation de Gibbs-Helmholtz :

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T \Delta S_{ads} \quad (I. 2)$$

Pour que l'adsorption soit effective, il faut que  $\Delta G_{ads}$  soit négative, et comme  $\Delta S_{ads}$  étant toujours négative (les atomes perdent des degrés de liberté durant le processus d'adsorption), il s'ensuit que  $\Delta H_{ads}$  est négative et donc que l'adsorption est un phénomène exothermique. Notons dans ce contexte que lors d'une adsorption substitutionnelle,  $\Delta H_{ads}$  pourra être positive.

La chaleur d'adsorption  $Q_{ads}$  est définie comme étant l'opposée de la variation d'enthalpie  $\Delta H_{ads}$  soit :  $Q_{ads} = - \Delta H_{ads}$

La valeur de  $Q_{ads}$  permet de distinguer l'adsorption physique (physisorption) de l'adsorption chimique (chimisorption).

### ***I. 5. 1. Adsorption physique***

Ce type d'adsorption est dû à l'interaction faible, de type van der Waals, entre les espèces adsorbées et la surface du métal. Comme son nom l'indique, c'est un phénomène purement physique et réversible, qui n'implique aucune énergie d'activation. En général la chaleur d'adsorption physique ne dépasse pas 20 kJ/mol, ce qui est comparable à la condensation d'un gaz. Lors du processus d'adsorption physique plusieurs couches d'atomes peuvent être adsorbées à la surface du matériau.

### ***I. 5. 2. Adsorption chimique***

Elle se caractérise par une chaleur d'adsorption plus élevée (allant de 40 jusqu'à 100 kJ/mol) donnant lieu à l'établissement des liaisons fortes. L'adsorption chimique nécessite parfois une énergie d'activation et en général une seule couche d'atomes est adsorbée. Les interactions entre les molécules d'inhibiteurs et le métal se fait par l'intermédiaire de transfert de charge ou un partage d'électrons entre les molécules d'inhibiteurs et les orbitales « d » insaturés de la surface du métal. Ceci permet de former des liaisons de coordination ou des liaisons covalentes. Donc le transfert des électrons sera favorisé par la présence de liaisons multiples, d'hétéroatomes et par la présence de substituants doués d'effet donneur [17-18].

La majorité des composés organiques inhibiteurs possèdent au moins un groupement fonctionnel considéré comme centre d'adsorption. Dans ce cas, la force de la liaison établie entre le métal et le composé dépend de la densité électronique de

l'hétéroatome. En effet, l'efficacité inhibitrice augmente pour une série homologue de composés organiques dans le sens suivant  $O < N < S < Se < P$  [9, 18].

Dans le cas des composés aromatiques ou des systèmes insaturés, la densité électronique sera affectée par l'introduction des substituants qui peuvent augmenter ou diminuer l'efficacité inhibitrice de la corrosion selon le type du substituant lui-même ou de sa position.

Divers critères ont été utilisés pour étudier la nature des liaisons aboutissant à l'adsorption chimique et de trouver un lien entre la structure chimique d'un inhibiteur et son efficacité inhibitrice. Nous citons dans ce contexte le concept de Pearson [19] HSAB (Hard and Soft Acids and Bases) qui a été très discuté dans la littérature [20-23]. Dans ce concept, l'attention est beaucoup plus focalisée sur la nature du centre de la réaction que sur le substituant R dans l'inhibiteur de corrosion. Ce principe introduit l'aspect acide/base dur ou mou en relation avec la polarisabilité ou l'électronégativité : une forte polarisabilité correspond au concept "dur", le concept "mou" étant défini inversement. De plus, les acides mous sont des donneurs d'électrons  $d$  ou  $p$  vers les orbitales vides du métal, tandis que les acides durs en sont des accepteurs [24,25].

Enfin, notons que les chélates peuvent être formés à la surface du métal lorsque le composé organique contient plus d'un groupement fonctionnel susceptible de former chacun des liaisons avec les atomes du métal.

### ***I. 5. 3. Influence de la concentration sur l'adsorption***

Les lois de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur pour des températures données peuvent souvent être représentées par des isothermes d'adsorption. Dans ces derniers, on exprime généralement la quantité adsorbée d'un inhibiteur par le recouvrement de la surface du métal sous investigation ( $\theta$ ), qui représente la fraction de sites occupés de la surface.

Les observations expérimentales ont amené les chercheurs à développer plusieurs modèles théoriques pour décrire les isothermes d'adsorption. Parmi les différentes isothermes les plus connues, on cite:

- ❖ Isotherme de type Freundlich
- ❖ Isotherme de type Langmuir
- ❖ Isotherme de type Temkin

- ❖ Isotherme de type Frumkin
- ❖ Isotherme de Bockris-Swinkels
- ❖ Isothermes de Flory-Huggins et de Flory-Huggins-Dhar

Le taux d'inhibition ( $\theta$ ) est déterminé à partir des relations suivantes:

- A partir des mesures gravimétriques [26] :

$$P(\%) = \left(1 - \frac{W}{W_0}\right) \times 100 \quad (\text{I. 3})$$

où  $W_0$  et  $W$  sont respectivement la vitesse de corrosion du métal dans le milieu considéré sans et avec ajout des composés testés.

- à partir des courbes de polarisation [27] :

$$P(\%) = \left(1 - \frac{I'_{\text{corr}}}{I_{\text{corr}}}\right) \times 100 \quad (\text{I. 4})$$

où  $I_{\text{corr}}$  et  $I'_{\text{corr}}$  représentent les densités de courant de corrosion déterminées par extrapolation des droites cathodiques de Tafel au potentiel de corrosion sans et avec addition de l'inhibiteur.

- à partir des mesures d'impédance électrochimique [28] :

$$P(\%) = \left(1 - \frac{R_t}{R'_t}\right) \times 100 \quad (\text{I. 5})$$

où  $R'_t$  et  $R_t$  représentent respectivement les valeurs de la résistance de transfert de charges en présence et en absence de l'inhibiteur.

- à partir de la capacité de la double couche par l'utilisation de la relation suivante [29] :

$$C_{dl,\theta} = (1 - \theta) C_{dl,\theta=0} + \theta C_{dl,\theta=1} \quad (\text{I. 6})$$

où  $\theta$  : taux de recouvrement

$C_{dl,\theta=0}$  : la capacité de la double couche en absence d'inhibiteur

$1 - \theta$  ; la fraction de surface non recouverte

$C_{dl,\theta=1}$  : la fraction de double couche d'une surface entièrement couverte.

Donc :

$$\theta = \frac{C_{dl,\theta=0} - C_{dl,\theta}}{C_{dl,\theta=0} - C_{dl,\theta=1}} \quad (\text{I. 7})$$

### ***I. 5. 3. 1. Isotherme de type Freundlich***

La relation de type Freundlich est rarement utilisée pour la description du phénomène d'adsorption d'inhibiteur sur le métal étudié. Elle est une forme exponentielle entre le taux de recouvrement et la concentration de l'inhibiteur :

$$\theta = K C_{inh}^n \quad (I. 8)$$

La transformation logarithmique de cette dernière donne :

$$\ln \theta = \ln K + n \ln C_{inh} \quad (I. 9)$$

Cette équation ayant l'allure d'une droite, où l'ordonnée à l'origine permet d'avoir  $K$  (la constante d'équilibre d'adsorption) et la pente nous indique la valeur de  $n$  qui représente le degré de non linéarité dans la relation entre  $\theta$  et  $C_{inh}$  ( $0 < n < 1$ ).

Généralement plus la constante  $K$  d'adsorption est grande plus l'adsorption est forte. Parmi les travaux qui ont montré la validité de ce modèle, on cite les travaux de Kliskic et coll. [30] et ceux de Stupnisek-Lisac et coll. sur l'effet inhibiteur de l'imidazole et ces dérivés sur la corrosion du cuivre dans l'acide chlorhydrique et le NaCl 3 % [31, 32].

Cependant l'ajustement des données à l'aide d'une relation de type Freundlich ne signifie nullement que les hypothèses qui sous-tendent le modèle sont satisfaites. Il s'agit le plus souvent d'un simple ajustement. En effet, l'adsorption doit être considérée comme le résultat de différents mécanismes d'interaction aux interfaces liquide - solide faisant intervenir aussi des interactions latérales.

### ***I. 5. 3. 2. Isotherme de type Langmuir***

C'est le modèle le plus répandu fondé par Langmuir en 1916. Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes :

- La surface solide contient un nombre déterminé de sites d'adsorption et chaque site contient une espèce adsorbée.
- Les espèces ne réagissent pas entre elles c'est-à-dire que les interactions latérales entre les molécules d'inhibiteur sont absentes.
- Tous les sites d'adsorption sont équivalents thermodynamiquement et l'énergie d'adsorption est indépendante du taux de recouvrement  $\theta$  de la surface. Cela signifie que l'énergie d'adsorption est la même pour tous les sites du métal [8].

Dans ce cas, la vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration en inhibiteur  $C_{inh}$  et à la fraction des sites d'adsorption non occupés ( $1 - \theta$ ).

$$V_{ads} = K_{ads} (1 - \theta) C_{inh} \quad (I. 10)$$

Inversement, la vitesse de désorption est proportionnelle à la fraction des sites occupés par l'inhibiteur ( $\theta$ ) :

$$V_{des} = K_{des} \theta \quad (I. 11)$$

A l'équilibre, les deux vitesses sont égales, donc on a :

$$K_{ads} (1 - \theta) C_{inh} = K_{des} \theta \quad (I. 12)$$

Cette dernière relation peut être écrite sous la forme :

$$\theta / (1 - \theta) = K_{ads} / K_{des} C_{inh} \quad (I. 13)$$

avec  $K = K_{ads} / K_{des}$

Un réarrangement donne la fraction de sites occupés, appelée aussi le taux de recouvrement de la surface :

$$\theta = \frac{K \cdot C_{inh}}{1 + K \cdot C_{inh}} \quad (I. 14)$$

Dans cette équation  $K$  désigne le coefficient d'adsorption et  $C_{inh}$  la concentration de l'inhibiteur dans la solution.

L'équation précédente peut être écrite sous deux formes linéaires :

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C_{inh} \quad (I. 15)$$

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = K C_{inh} \quad (I. 16)$$

Les deux équations (I. 15 et I. 16) permettent d'accéder à la constante d'adsorption.

Il est à noter que Bockris, Devanathan et Muller (B.D.M.) [33] ont modifié l'isotherme Langmuir en tenant compte des interactions entre les molécules lors de l'adsorption. Ainsi, l'équation de l'isotherme B. D. M. est donnée par :

$$\log a_{\pm} - \log \frac{\theta}{1 - \theta} = C + B\theta^{3/2} \quad (I. 17)$$

où

$a_{\pm}$  est l'activité des ions en solution,  $B$  et  $C$  sont des constantes.

L'isotherme de Langmuir modifié proposé par ces trois chercheurs a donné de très bons résultats pour différents anions ( $Cl^-$ ,  $CN^-$ ,  $CNS^-$  et  $ClO_4^-$ , ..) adsorbés sur l'électrode de mercure.

Par ailleurs, Villamil et coll. [34-35] ont proposé une deuxième forme modifiée de l'équation de Langmuir, dans le cas où plus d'un site de fixation du métal est occupée par une molécule d'inhibiteur. L'équation proposée est de la forme suivante :

$$\frac{C}{\theta} = \frac{n}{b_L} + nC_{inh} \quad (I. 18)$$

Récemment, ce modèle a été vérifié lors de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un acier doux dans HCl 1M par des dérivés hydrazides [36].

Parmi les nombreux travaux montrant l'applicabilité du modèle de Langmuir citons seulement ceux de Bentiss et coll.[37,38] qui suggèrent que ce modèle est le plus approprié pour l'étude de l'adsorption des dérivés triazoles sur la surface des aciers doux dans différent milieux.

### I. 5. 3. 3. Isotherme de type Temkin

Temkin suggère que l'insuffisance de l'isotherme de Langmuir provient du fait que ce dernier suppose que le métal est un ensemble des sites thermodynamiquement équivalents et qu'il y a une indépendance entre les sites.

Pour cela, Temkin propose que l'énergie libre d'adsorption soit égale à :

$$\Delta G_{\theta}^0 = \Delta G_0^0 - fRT \theta \quad (I. 19)$$

où  $\Delta G_{\theta}^0$  et  $\Delta G_0^0$  sont respectivement les énergies standard d'adsorption correspondantes au recouvrement nul et complet de la surface,  $f$  est une constante d'hétérogénéité énergétique de la surface [39].

En se servant de cette proposition, Temkin propose l'équation de son isotherme :

$$KC_{inh} = \frac{-1 + \exp(f\theta)}{1 - \exp[-f(\theta - 1)]} \quad (I. 20)$$

où  $K$  est le coefficient d'adsorption et  $f$  est une constante par l'équation suivante :

$$f = \frac{1}{RT} \frac{\partial(\Delta G_{\theta}^0)}{\partial \theta} \quad (I. 21)$$

Pour des valeurs élevées de  $f$  (ie,  $KC_{inh} \gg 1$  et  $KC_{inh} \exp(-f) \ll 1$ ), l'équation de Temkin se simplifie :

$$K.C_{inh} = \exp(\theta f) \quad (I. 22)$$

Cette dernière équation peut être exprimée sous sa forme linéaire:

$$\theta = \frac{1}{f} \ln K + \frac{1}{f} \ln C_{inh} \quad (I. 23)$$

Donc le tracé de  $\theta$  en fonction de  $\ln C_{inh}$  donne une droite pour les taux d'inhibition allant de 0,2 jusqu'au 0,8 [40]. Parmi les nombreux travaux qui ont montré la validité de cette isotherme on cite, en autres, celui de Khaled et coll. [41] sur l'inhibition du cuivre par une série d'ortho anilines substituées en milieu HCl, et celui de Ramesh Babu et coll. [42] sur l'inhibition d'un acier doux par une série d'isomères toluidine en milieu HCl.

### I. 5. 3. 4. Isotherme de type Frumkin

Selon Frumkin, la variation du taux de recouvrement en fonction de la concentration est donnée par la relation suivante [43, 44]:

$$\frac{\theta}{1-\theta} \exp(-2a\theta) = KC_{inh} \quad (I. 24)$$

où :

K est la constante d'équilibre de la réaction d'adsorption ou coefficient d'adsorption,  $C_{inh}$  est la concentration de l'inhibiteur, a est le paramètre d'interaction qui lie la variation de l'énergie d'adsorption en fonction du taux de recouvrement. Il prend des valeurs positives quand l'énergie libre d'adsorption diminue et négatives lorsque l'énergie augmente selon la relation ci-dessous :

$$\Delta G_{\theta} = \Delta G^0 \pm a RT\theta \quad (I. 25)$$

Contrairement à l'isotherme de Temkin qui a l'allure d'une droite, l'isotherme de Frumkin a l'allure d'intégrale (la forme S). Pour cela, la détermination d'une valeur réelle et interprétable du paramètre d'interaction était et demeure toujours un souci pour les différents chercheurs. Dans ce contexte, Damaskin [44] propose une méthode simple permettant la détermination de cette dernière valeur.

Pour un taux de recouvrement  $\theta = 0,5$ , l'équation de Frumkin (I. 24) s'écrit :

$$KC_{\theta=0,5} = \exp(-a) \quad (I. 26)$$

Si on pose  $Y = \frac{C}{C_{\theta=0,5}}$ , avec Y est constante relative et en se servant des équations (I.

24) et (I. 26), on aura :

$$Y = \frac{C}{C_{\theta=0,5}} = \frac{\frac{\theta}{1-\theta} \exp(-2a)}{\exp(-a)} = \frac{\theta}{1-\theta} \exp(a(1-2\theta)) \quad (I. 27)$$

Un réarrangement nous donne la relation suivante :

$$a = \frac{2,3}{1-2\theta} \log \left( Y \frac{1-\theta}{\theta} \right) \quad (\text{I. 28})$$

Ainsi, pour chaque valeur de  $Y$  et  $\theta$  on détermine une valeur de  $a$ . Une valeur positive de  $a$  indique qu'il y a une forte interaction entre les molécules adsorbées et montre que les molécules organiques sont adsorbées en position verticale [45]. Par contre, une valeur négative de  $a$  indique que l'adsorption entre les molécules du film formé et la surface hétérogène du métal est plus forte que l'interaction mutuelle entre les molécules du film lui même.

Christov et coll. [46] ont mis en cause cette méthode car elle est basée sur l'utilisation des valeurs d'interpolation pour tous les calculs. Pour pallier cet inconvénient, ils proposèrent une méthode simple permettant la détermination de toutes les inconnues ( $a$ ,  $K$  et le taux de recouvrement maximum).

Selon ces auteurs, le taux de recouvrement est donné par la relation suivante :

$$\theta = \frac{N_{\text{occ}}}{N_{\text{tot}}} = \frac{q}{q_{\text{max}}} \quad (\text{I. 29})$$

où  $N_{\text{occ}}$  et  $N_{\text{tot}}$  sont respectivement le nombre des sites d'adsorption occupés et celui total,  $q$  et  $q_{\text{max}}$  sont respectivement la quantité d'espèces adsorbées et la quantité maximale d'espèces adsorbées.

Si chaque molécule adsorbée occupe un seul site d'adsorption,  $q_{\text{max}}$  est proportionnel à  $N_{\text{tot}}$ . Dans le cas des grosses molécules cette supposition n'est pas valable. Dans ce cas, seule une fraction  $\gamma$  de la surface totale est recouverte par les espèces adsorbées, le reste  $(1-\gamma)$  ne peut être accessible que pour les petites molécules, ou dans le cas d'un métal dans un milieu très agressif la corrosion peut avoir lieu dans cette fraction de surface. La même approche a été utilisée par Bagotskii [47] pour l'étude d'adsorption des molécules organiques sur le platine.

La première dérivée de l'équation de Frumkin selon la méthode de Christov et coll. est sous la forme :

$$\frac{\partial \theta}{\partial \log C} = \frac{2,303 \gamma}{\left[ \left( \frac{\theta}{\gamma} \right) \left( 1 - \frac{\theta}{\gamma} \right) \right]^{-1} - 2a} \quad (\text{I. 30})$$

Donc pour  $\theta = 0,5 \gamma$ , la relation précédente et la relation de Frumkin deviendront :

$$\left( \frac{\partial \theta}{\partial \log C} \right)_{\theta=\gamma/2} = \frac{2,303 \gamma}{4 - 2a} \quad (\text{I. 31})$$

et 
$$\log B = -\log C_{\theta=\gamma/2} - \frac{a}{2,303} \quad (I. 32)$$

La figure I.1 représente le cas traité. La détermination des différents paramètres sera facile après la détermination de  $\gamma$ .

La pente nous permet d'avoir la valeur de  $a$ . Il faut noter que pour une valeur de  $a > 2$  une pente négative est obtenue et qui correspond à une hystérésis dans l'isotherme expérimentale. La valeur de  $K$  est obtenue à partir de la concentration à laquelle  $\theta = 0,5 \gamma$ .

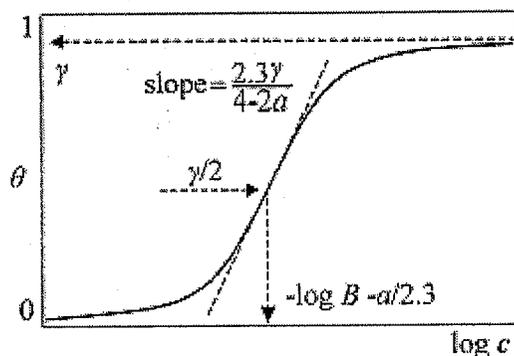


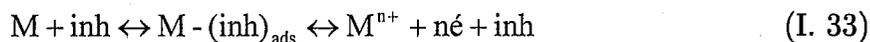
Fig. I. 1. Détermination de  $a$ ,  $\gamma$  et  $K$  par la méthode de Chistov et coll.

Il faut noter que les valeurs déterminées graphiquement ne sont que les premières valeurs estimées pour commencer l'optimisation. Notons que l'article de Christov et Popova [46] renferme plus de détails.

Concernant l'applicabilité du modèle de Frumkin et d'après Scklarsha-Smialowski et Wcerzorek [48] l'adsorption d'une variété des composés aliphatiques (acide, alcools et amines) sur l'acier dans  $H_2SO_4$  obéit à l'isotherme de Frumkin. La même constatation a été faite par Dambirenea et coll. [49] concernant l'inhibition d'un acier doux par les amines primaires dans HCl.

### I. 5. 3. 5. Isotherme de Bockris-Swinkels

Selon Bockris et Drazic [50] le mécanisme d'inhibition peut être expliqué par l'intermédiaire  $M-(inh)_{ads}$  selon la réaction suivante :



Aux premiers instants, lorsque la quantité de  $M-(inh)_{ads}$  est insuffisante pour couvrir toute la surface, l'attaque du métal sera intense et la vitesse de corrosion du métal est grande. Par contre, lorsque la concentration en inhibiteur augmente, il y a formation d'une couche compacte sur la surface du métal et l'attaque du métal est

réduite. Toujours d'après les mêmes chercheurs, l'adsorption de n'importe quelle substance organique sur la surface du métal se fait par la substitution des molécules d'eau déjà adsorbées sur la surface  $(H_2O)_{ads}$  par des molécules d'inhibiteur dans la solution  $(Inh_{sol})$  comme le montre la réaction suivante :



Ceci peut être illustré par la figure I. 2 (a et b).

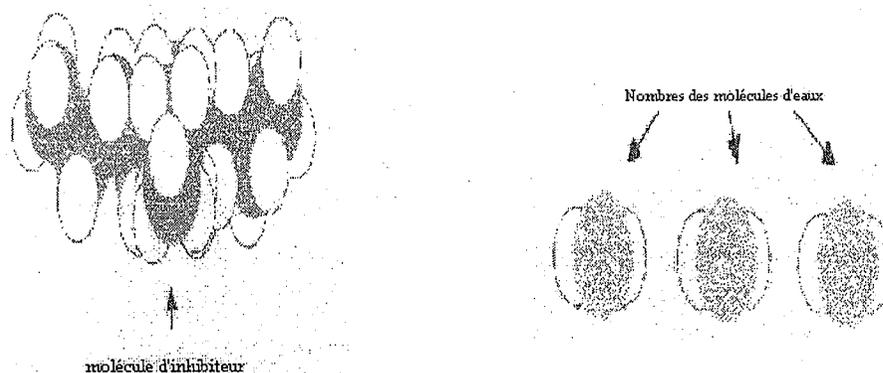


Fig I. 2a. Représentation spatiale d'une molécule d'inhibiteur et le nombre de molécules d'eau remplacées par l'inhibiteur (exemple 3 molécules)

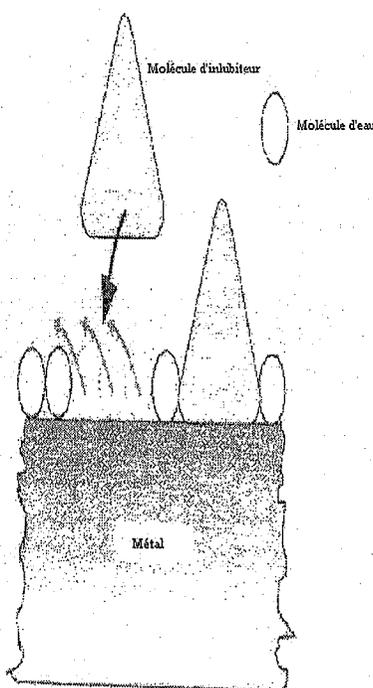


Fig I. 2b. L'adsorption de la molécule d'inhibiteur sur la surface du métal

Bockris-Swinkles [51] ont proposé à partir de ces hypothèses l'isotherme dont l'équation est la suivante :

$$K C_{\text{inh}} = \frac{\theta}{(1-\theta)^X} \frac{[\theta + X(1-\theta)]^{X-1}}{X^X} \quad (\text{I. 35})$$

où X est le nombre de molécules d'eau remplacées par la molécule d'inhibiteur.

### I. 5. 3. 6. Isothermes de Flory-Huggins et de Flory-Huggins-Dhar

Les hypothèses et le modèle Bockris-Swinkels ont inspiré Flory et Huggins [52] qui ont proposé leur propre modèle :

$$K C_{\text{inh}} = \frac{\theta}{X(1-\theta)^X} \quad (\text{I. 36})$$

Cette isotherme a été modifiée par Dahr [53] comme suit:

$$K C_{\text{inh}} = \frac{\theta}{(1-\theta)^X e^{(X-1)}} \quad (\text{I. 37})$$

En conclusion, soulignons que le traitement des trois isothermes de Bockris-Swinkels, Flory-Huggins et de Flory-Huggins-Dhar est simple. Tout d'abord il faut les écrire sous leur forme linéaire :

$$\log[f(\theta, X)] = \log C_{\text{inh}} + \log K \quad (\text{I. 38})$$

où  $f[\theta, X]$  est le terme configurationnel qui dépend essentiellement du modèle physique et des hypothèses de la dérivation de l'isotherme [51, 53]. On trace  $\log f[\theta, X]$  en fonction de  $\log C_{\text{inh}}$  pour chaque valeur de X (valeur spécifique entier :1, 2, ...6), lorsqu'on obtient une droite avec la pente égale à l'unité, on déduit directement le nombre de molécules d'eau remplacées par la molécule de l'inhibiteur et l'ordonnée à l'origine permet d'avoir  $\log K$ .

## I. 6. Interface métal électrolyte

La corrosion des matériaux métalliques en milieu aqueux implique des réactions entre le métal (l'électrode) et la solution (l'électrolyte), qui se produisent à l'interface séparant les deux milieux. La nature de cette interface, conditionnée par le phénomène d'adsorption, le phénomène de ségrégation et le phénomène de corrosion lui même, va donc jouer un rôle important dans l'évolution du système métal/solution.

Un métal peut être considéré comme un composé globalement neutre formé d'ions positifs occupant les positions du réseau cristallin et d'électrons mobiles. Malgré cette mobilité, les électrons ne peuvent s'éloigner à une très grande distance du cristal car les noyaux positifs exercent une force d'attraction. Toutefois, en l'absence de milieu extérieur, la surface d'un matériau métallique peut être considérée comme la superposition de deux couches minces : l'une de charge positive située sous la surface du solide et l'autre, de charge négative, adjacente à la surface. Cette zone de séparation des charges constitue la double couche électrique (Figure I. 3) [54].

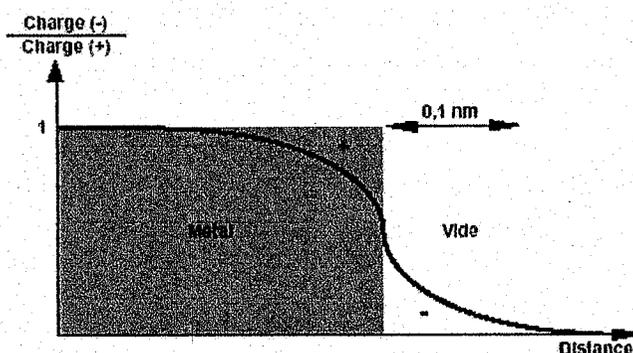


Figure I. 3. Double couche électrique à la surface d'un métal

A la surface du métal, une barrière de potentiel retient les électrons. Toutefois, l'effet tunnel leur confère une probabilité de traverser cette barrière et de se placer au voisinage immédiat de la surface. La distribution des électrons hors du solide dépend, entre autres, des propriétés électroniques du matériau et des caractéristiques de la barrière de potentiel.

Lorsqu'un métal est en contact avec un électrolyte, on observe une séparation des charges électriques. Leur distribution à l'interface dépend alors de l'adsorption de molécules d'eau ou de cations hydratés ainsi que de l'adsorption chimique d'anions à la surface du métal. Suivant le potentiel éventuellement appliqué, la charge du métal peut être positive ou négative par rapport à celle de l'électrolyte. La composition de la double couche dépend aussi de ce potentiel, mais la condition de neutralité électrique est toujours respectée. L'eau est formée de molécules dipolaires qui lors de leur adsorption à la surface d'un métal, vont s'orienter en fonction des charges présentées à la surface. Les cations dissous, étant généralement hydratés, ne pourront pas approcher la surface à une distance inférieure au rayon de la sphère

qu'ils forment avec leurs molécules d'eau associées (sphère d'hydratation). Les anions sont, par contre, rarement hydratés. Ils peuvent s'adsorber spécifiquement à la surface du métal (même si cette dernière est de charge négative) et remplacer ainsi des molécules d'eau. Un exemple de ce type d'interface est illustré par la figure I. 4.

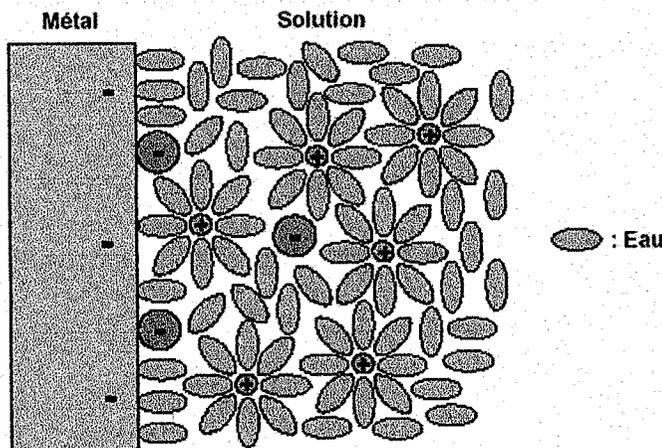


Figure I. 4. Double couche schématique à l'interface métal-solution

La notion de double couche est essentielle pour comprendre et expliquer le comportement de l'interface métal/électrolyte. En effet, le métal comporte des électrons libres (mobiles) susceptibles de "quitter" le métal. La densité d'électrons est distribuée de telle sorte que la charge électrique n'est pas uniforme sur quelques dixièmes de nanomètres en surface, épaisseur dans laquelle s'effectuent les échanges électroniques de tous les phénomènes électrochimiques.

Il est intéressant de souligner que trois modèles [54] ont été proposés au préalable pour décrire les propriétés des interfaces électrochimiques. Le premier est celui de Helmholtz, le second est celui de Gouy-Chapman qui a tenu compte de l'agitation thermique. Puis, Stern a combiné les deux modèles précédents. Les propriétés de l'électrolyte dans cette zone, concentration des espèces (actives ou non), épaisseur, etc., influent sur le comportement du métal dans la solution, et donc sa dissolution. L'accumulation d'ions sur cette interface modifie les propriétés électriques locales et produit alors une capacité,  $C_{dc}$ , dite de double couche. L'interface métal/solution présente ainsi une résistance à l'échange d'électrons, appelée résistance de transfert de charge  $R_t$ . Elle s'oppose au passage du courant entre la solution et le métal. La résistance  $R_t$  dépend du potentiel du métal, du taux de recouvrement et de la concentration des espèces. Ces deux grandeurs fondamentales ( $C_{dc}$  et  $R_t$ ) sont accessibles par spectroscopie d'impédance électrochimique. Un schéma simple de

l'interface métal solution (Figure I. 5), montre qu'un courant continu peut traverser cette interface. Ce courant, appelé *courant de transfert de charge* ou *courant faradique*, traduit la réaction électrochimique qui se produit à l'interface.

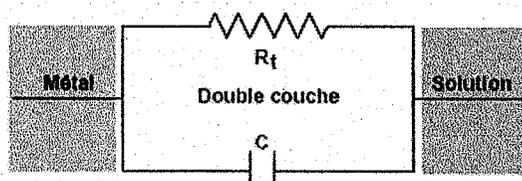


Figure I. 5. Circuit électrique équivalent à l'interface métal - solution

## I. 7. Méthodes permettant la détermination des vitesses de corrosion

Les méthodes employées pour la détermination de la vitesse de corrosion sont basées sur les mesures électrochimiques et gravimétriques. Les méthodes électrochimiques sont des méthodes de mesures indirectes, tandis que la perte de masse est une méthode directe.

### I. 7. 1. Méthodes électrochimiques

#### I. 7. 1. 1. Courbes courant-tension (courbes de polarisation) [55]

Il est important de rappeler les notions élémentaires de calcul des vitesses de corrosion et les conditions pour lesquelles il est légitime d'appliquer la méthode de Stern et Geary. La corrosion est toujours la conséquence d'un échange entre deux couples redox.

Généralement, les réactions de corrosion sont irréversibles et se développent loin des conditions d'équilibre des réactions redox des couples qu'elles mettent en jeu. Il est alors nécessaire d'utiliser la thermodynamique des phénomènes irréversibles pour exprimer les vitesses de corrosion. Pour tout couple redox, l'équation de Butler-Volmer (équation I. 40, pour le cas où les échanges à l'interface sont contrôlés par l'étape de transfert de charge) donne une relation entre le potentiel interfacial et les densités de courant, faisant intervenir les paramètres cinétiques des deux demi-réactions électrochimiques inverses, caractéristiques du couple redox considéré.

Par exemple, si on considère une réaction électrochimique interfaciale de la forme :



L'équation de Butler-Volmer qui permet de relier le courant interfacial débité par le couple redox en fonction du potentiel électrochimique s'écrit :

$$I = I_a + I_c = nFk_a C_{red,s} e^{\left(\frac{\alpha nF}{RT} E\right)} - nFk_c C_{ox,s} e^{\left(\frac{-(1-\alpha)nF}{RT} E\right)} \quad (I. 40)$$

avec :

$I$  : courant globale de la réaction,

$C_{red,s}$  : concentration de l'espèce Red au niveau de la surface de l'électrode,

$C_{ox,s}$  : concentration de l'espèce Ox au niveau de la surface de l'électrode,

$I_a$  : courant anodique de la réaction,

$I_c$  : courant cathodique de la réaction,

$\alpha$  : facteur de symétrie, appelé coefficient de transfert de charges ( $0 < \alpha < 1$ ),

$n$  : nombres d'électrons échangés,

$E$  : potentiel,

$F$  : constant de Faraday,

$R$  : constante des gaz parfaits,

$k_a, k_c$  : constantes dépendant des vitesses des réactions interfaciales élémentaires,

$T$  : température en Kelvin,

A l'équilibre,  $E = E_{rév}$ , le courant global est nul et  $I_a = -I_c = I_0$ ,

$I_0$  est appelé courant d'échange du couple redox considéré.

On peut alors introduire  $\eta$  appelée surtension de polarisation, et  $\beta_a$  et  $\beta_c$  coefficients anodique et cathodique.

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha nF} ; \quad \beta_c = \frac{RT}{(1-\alpha)nF} ; \quad \eta = E - E_{rév}$$

Dans le cas où les concentrations des espèces sont les mêmes au sein de la solution et à la surface de l'électrode, ce qui signifie que les transferts de matière électroactive dans la solution ne sont pas les étapes limitantes des réactions interfaciales, l'équation de Butler-Volmer (équation I. 40) peut être écrite sous la forme suivante :

$$I = I_0 e^{\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right)} - I_0 e^{\left(\frac{\eta}{\beta_c}\right)} \quad (I. 41)$$

Lorsque l'un des deux courants devient négligeable par rapport à l'autre l'équation précédente s'exprime alors par :

$$\ln I = \ln I_0 + \beta_a \eta \quad (\text{pour la partie anodique})$$

$$\ln I = \ln I_0 - \beta_c \eta \quad (\text{pour la partie cathodique})$$

Dans le cas de la corrosion où deux couples redox sont mis en jeu, un couple devient « fournisseur » d'électrons pour l'autre. Globalement la réaction anodique du couple anodique est associée à la réaction cathodique du couple cathodique, les réactions inverses étant en général négligeables.

Dans certain cas, le tracé des courbes  $E = f(\log I)$  permet d'obtenir de part et d'autre du potentiel de corrosion deux zones pour lesquelles le courant varie de façon linéaire, correspondant aux domaines d'activation pure des phénomènes anodiques et cathodiques (figure I. 6).

Dans le cas où l'étape limitante de la réaction est régie par un phénomène d'activation, on parlera de polarisation d'activation.

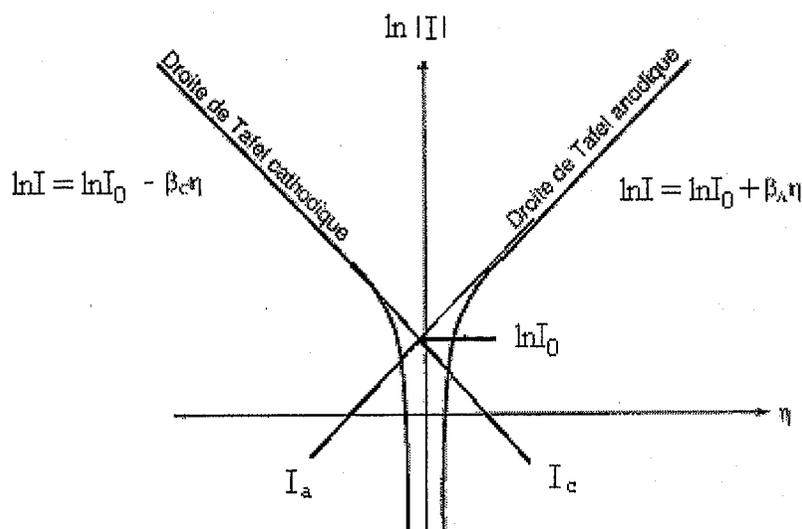


Figure I. 6. Courbes de polarisation et droites de Tafel d'un système redox à l'équilibre en l'absence d'une limitation par le transport de matière

Dans le cas où la réaction cathodique est limitée par le renouvellement de l'oxydant à l'interface, on parlera de polarisation de diffusion (figure I. 7). La transition entre les phénomènes de diffusion et d'activation sur une courbe intensité potentiel peut ne pas être franche.

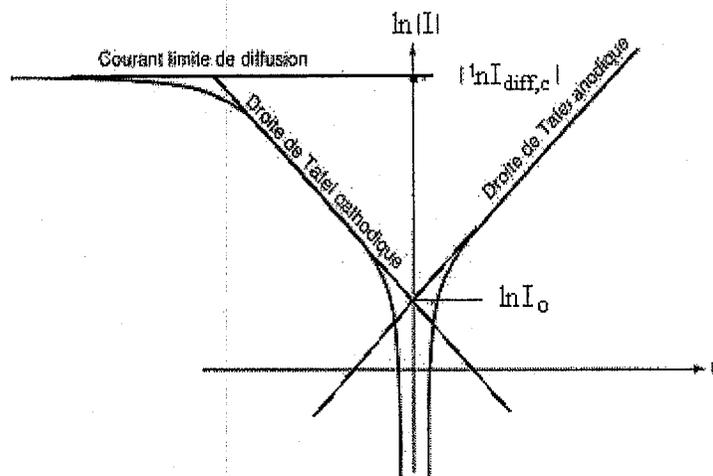


Figure I. 7. Courbes de polarisation des réactions de transfert de charges, dont l'une est limitée par la diffusion d'une espèce

En sollicitant les phénomènes interfaciaux au moyen de faibles variations imposées du potentiel (mode potentiodynamique) ou du courant (mode galvanostatique), les méthodes électrochimiques permettent d'estimer les vitesses de corrosion de façon quasi-instantanée [56-58].

La détermination de la vitesse de corrosion à partir des courbes de polarisation dépend uniquement de la cinétique qui régit le processus de corrosion (cinétique de transfert de charge, de diffusion ou mixte).

La méthode de la résistance de polarisation consiste à écarter légèrement le métal de son potentiel de corrosion. Il est alors possible d'exprimer le courant de corrosion par la relation (I. 41) à condition, toutefois de respecter la linéarité de la réponse en courant et de ne pas intégrer la chute ohmique due à l'électrolyte dans la valeur du potentiel E.

La vitesse de balayage en potentiel à laquelle est effectuée la perturbation aura aussi une grande influence, c'est pourquoi, il faut qu'elle soit la plus faible possible pour permettre aux réactions d'atteindre un état d'équilibre à chaque instant.

Il est intéressant de rappeler que l'équation de Butler-Volmer, pour un processus de corrosion, est :

$$I = I_{corr} \left\{ \exp\left(\frac{E-E_{corr}}{\beta_a}\right) - \exp\left(\frac{E-E_{corr}}{\beta_c}\right) \right\} \quad (I. 42)$$

La résistance de polarisation,  $R_p$  s'exprime par :

$$R_p = \left( \frac{\Delta E}{\Delta I} \right)_{E_{corr}} \quad \text{avec} \quad \left( \frac{\Delta E}{\Delta t} \right) \rightarrow 0$$

La relation de Stern et Geary permet alors de relier  $R_p$  à la vitesse de corrosion

$$I_{corr} = \frac{\beta_a \times \beta_c}{(\beta_a + \beta_c)} \left( \frac{\Delta I}{\Delta E} \right)_{E_{corr}} = \frac{B}{R_p} \quad (\text{I. 43})$$

avec :  $\left( \frac{\Delta I}{\Delta E} \right)_{E_{corr}}$  la pente de la courbe  $I = f(E)$  au potentiel de corrosion, lorsque  $\Delta E$  est petit et lorsque le balayage est infiniment lent.

### I. 7. 1. 2 La méthode par modulation : la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La mesure de l'impédance électrochimique consiste à étudier la réponse du système électrochimique, suite à une perturbation qui est le plus souvent un signal alternatif de faible amplitude.

La force de cette technique par rapport aux précédentes est de différencier les phénomènes réactionnels par leur temps de relaxation. Seul les processus rapides sont caractérisés à hautes fréquences ; lorsque la fréquence appliquée diminue, il y apparaîtra la contribution des étapes plus lentes comme par exemple les phénomènes de transport ou de diffusion en solution [59 -60].

En pratique, la mesure d'impédance consiste à surimposer à un point de fonctionnement stationnaire une perturbation sinusoïdale  $\Delta E$  de faible amplitude notée  $|\Delta E|$  et de pulsation  $\omega = 2\pi f$  (en  $\text{rad.s}^{-1}$ )

Le potentiel imposé à l'électrode est égal à :

$$E(t) = E + \Delta E \quad (\text{I. 44})$$

avec

$$\Delta E = |\Delta E| \exp(j\omega t) \quad (\text{I. 45})$$

Il en résulte alors un courant sinusoïdal  $\Delta I$  de même pulsation  $\omega$ , superposé au courant stationnaire  $I$ , tel que :

$$I(t) = I + \Delta I \quad (\text{I. 46})$$

avec

$$\Delta I = |\Delta I| \exp(j(\omega t - \phi)) \quad (\text{I. 47})$$

$\phi$  représente le déphasage du courant alternatif par rapport au potentiel.

L'objectif de l'analyse d'un spectre d'impédance est d'associer à chacune des étapes observables sur les diagrammes de Nyquist et/ou de Bode des grandeurs physiques représentatives.

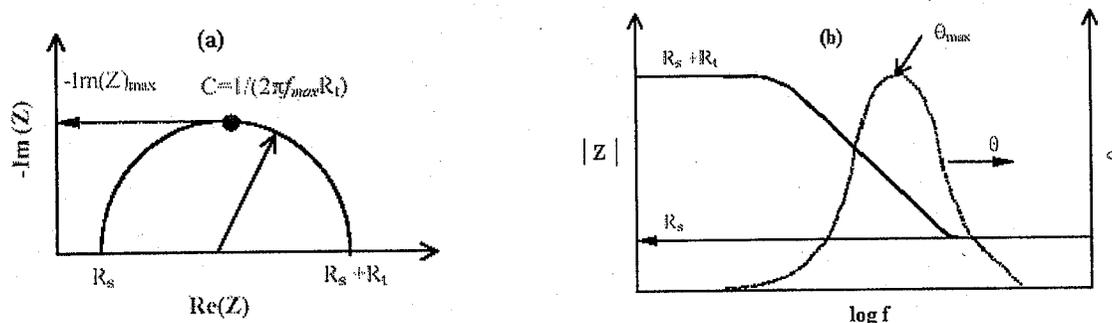


Figure I. 8. Représentation d'un spectre d'impédance selon Nyquist (a) et Bode (b) pour un système simple.

Ceci peut être abordé par la modélisation du spectre en proposant un circuit électrique équivalent, composé d'un certain nombre d'éléments simples ; les éléments couramment utilisés sont:

- la résistance d'impédance  $R$ , uniquement modélisée par sa partie réelle (indépendante de la pulsation)
- la capacité d'impédance  $Z_C = -j / C\omega$
- l'inductance d'impédance  $Z_L = jL\omega$

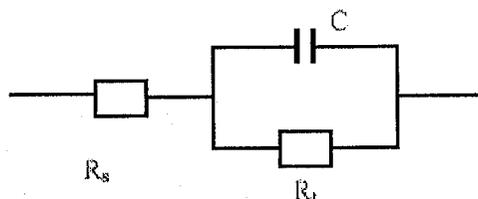


Figure I. 9. Circuit équivalent représentant un système simple

L'interprétation des diagrammes par l'intermédiaire de circuit électrique équivalent 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 circuit électrique équivalent doit être le plus fidèle possible au spectre expérimental et l'erreur ne doit pas présenter de caractère systématique en fonction de la fréquence.

Dans le cadre des études sur les inhibiteurs de corrosion, la spectroscopie d'impédance permet de déterminer le mode d'action du produit. Elle permet, par

exemple, de savoir s'il s'agit d'une simple adsorption sur le substrat ou de la formation d'un film tridimensionnel à l'interface.

Dans le cas d'une adsorption de l'inhibiteur le spectre d'impédance est représenté, dans le plan de Nyquist, par une boucle capacitive plus ou moins aplatie pouvant présenter un déphasage par rapport à l'axe des réels (figure I. 10).



Figure I. 10. Déphasage observée au niveau du repère du spectre : (a) Cas idéal, en théorie pour une surface uniformément accessible, (b) Spectre obtenu dans la plupart des cas pratiques

Des auteurs attribuent ce déphasage à des variations d'épaisseur ou de composition d'un film ou d'un revêtement à la surface de l'électrode [61-65]. C'est par un élément à phase constante (CPE) que l'on tient compte des hétérogénéités de surface par l'intermédiaire du coefficient  $n$ . L'impédance d'un tel élément est donnée par :

$$Z_{CPE} = Q^{-1} (j\omega)^{-n} \quad (I. 48)$$

Dans le cas idéal d'accès uniforme à la surface active le coefficient  $n$  vaut 1 et la modélisation physique se traduit par un condensateur plan.

Le circuit électrique équivalent représentatif du mécanisme d'adsorption est représenté sur la figure I. 11.

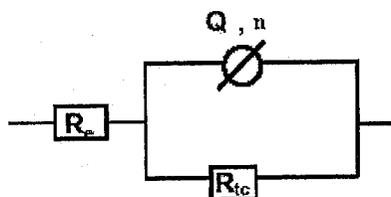


Figure I. 11. Circuit électrique équivalent proposé pour l'interface métal/électrolyte lors de l'adsorption d'un film inhibiteur

Ce circuit est constitué d'un élément à phase constante ( $Q$ ), utilisé pour rendre compte des hétérogénéités précédemment décrites, de la résistance d'électrolyte ( $R_e$ ), et de la résistance de transfert de charge ( $R_{tc}$ ).

La valeur de la capacité de la double couche ( $C_{dc}$ ) est obtenue à partir de l'équation (I. 49) [66-67] :

$$Q = \frac{(C R_t)^n}{R_t} \quad (I. 49)$$

L'adsorption progressive des molécules inhibitrices sur le substrat se caractérise, sur le diagramme d'impédance, par une augmentation de la boucle capacitive et une augmentation de  $R_{tc}$  conjointement à une diminution de  $C_{dc}$ .

Dans le cas de la formation d'un film tridimensionnel, le diagramme d'impédance est plus complexe. Pour un film suffisamment épais (quelques  $\mu\text{m}$ ), le spectre d'impédance dans le plan de Nyquist est formé de deux boucles capacitives plus ou moins découplées en fréquences (figure I. 12).

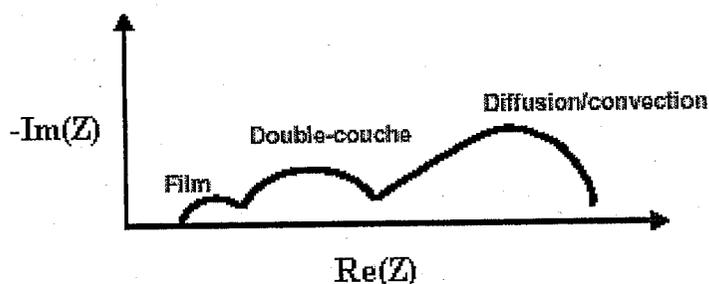


Figure I. 12 : Diagramme d'impédance correspondant à l'interface métal / électrolyte après adsorption et formation d'un film à la surface

La boucle à hautes fréquences peut être attribuée à la contribution du film inhibiteur, quant à celle à basses fréquences elle peut être due au transfert de charge à l'interface.

L'amélioration des propriétés du film se caractérise, sur le diagramme d'impédance, par une augmentation de la taille des deux boucles. Un tel spectre peut être modélisé par le circuit équivalent de la figure I. 13.

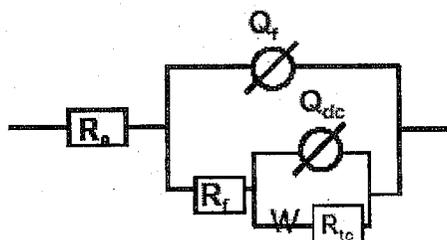


Figure I. 13. Circuit électrique équivalent proposé pour l'interface métal/électrolyte après adsorption et formation d'un film à l'interface

où

$R_f$  représente la résistance du film inhibiteur.

L'évolution de ce paramètre est liée principalement à l'augmentation du pouvoir protecteur du film ou à la pénétration de l'électrolyte à travers le film [68].

$C_f$  représente la capacité du film et s'exprime par la relation ci-dessous:

$$C_f = \frac{\epsilon \epsilon_0 A}{d} \quad (\text{I. 50})$$

Avec :

$\epsilon$  : constante diélectrique relative du film,

$\epsilon_0$  : permittivité du vide ( $8,85 \times 10^{-14} \text{ F.cm}^{-1}$ ),

$A$  : surface active,

$d$  : épaisseur du film.

L'évolution de  $C_f$  peut être attribuée principalement à deux phénomènes :

- ✓ une évolution de l'épaisseur du film.
- ✓ une évolution de la constante diélectrique du film.

Dans certaines études où le film est poreux une contribution supplémentaire apparaît sur les diagrammes d'impédance aux basses fréquences. Il s'agit de l'impédance de Warburg, notée  $Z_w$ , caractéristique des phénomènes de diffusion et qui s'exprime par l'équation suivante:

$$Z_w = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{RT}{C_b n^2 F^2 A (j\omega D)^{1/2}} \quad (\text{I. 51})$$

avec :

$R$  : constante des gaz ( $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )

$T$  : température (K),

$C$  : concentration de l'espèce électrolysée au sein de la solution ( $\text{mol.cm}^{-3}$ )

$n$  : nombre d'électrons échangés dans la réaction

F : constante de Faraday ( $F = 96500 \text{ C}$ )

A : surface active (cm )

et D : coefficient de diffusion de l'espèce ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ).

$Z_w$  est caractérisée, sur le diagramme de Nyquist, par une droite formant un angle de  $45^\circ$  par rapport à l'axe des réels (figure I. 12). Afin de rendre compte de ce dernier paramètre, une impédance de Warburg est introduite en série avec la résistance de transfert de charge dans le circuit électrique équivalent précédent.

Sommes toutes, la technique de l'impédance électrochimique permet une analyse plus complète du mécanisme d'action de l'inhibiteur comparativement aux méthodes stationnaires. Elle permet de séparer les différents mécanismes intervenant lors du processus d'inhibition. En effet, les propriétés du film ainsi que le mécanisme de transfert de charge peuvent être identifiés et quantifiés en fonction des différents paramètres imposés au système.

### I. 7. 2 La méthode gravimétrique (perte de masse)

Les méthodes proposées précédemment sont considérées comme non destructives mais entachées d'erreurs en raison des approximations dues aux hypothèses de calcul [2]. Le principal avantage de la méthode gravimétrique réside dans la mesure directe de la vitesse moyenne de corrosion. De plus, sa mise en œuvre est relativement simple et ne nécessite pas un appareillage compliqué. Cependant, elle ne permet pas d'approcher le phénomène de corrosion et de connaître ses mécanismes. Elle est destructive et ne donne qu'une vitesse moyenne sur la durée de l'essai contrairement aux méthodes précédentes qui donnent des vitesses instantanées.

Cette méthode consiste à mesurer la perte de masse ( $\Delta m$ ) des échantillons de surface d'aire (S) pendant le temps (t) d'immersion de l'échantillon dans une solution corrosive. La vitesse de corrosion est donnée par l'expression suivante :

$$W = \frac{\Delta m}{t.S} \quad (\text{I. 52})$$

W est exprimée en  $\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$

Il ne faut pas perdre de vue que cette vitesse n'a de signification que lorsque l'attaque est répartie uniformément sur toute la surface.

L'efficacité inhibitrice d'un composé est évaluée par l'intermédiaire de la mesure des vitesses de corrosion du système électrochimique en absence et en présence de l'inhibiteur. Elle est calculée à partir de la relation suivante :

$$P (\%) = \frac{W_0 - W}{W_0} \quad (I.53)$$

où  $W_0$  et  $W$  sont respectivement les vitesses de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur.

## I. 8. Méthodes d'analyses de surface

L'étude de la structure cristalline et de la topographie des surfaces fait appel à différentes méthodes. Certaines fournissent une information au niveau microscopique (*microscopie électronique à balayage*) d'autres apportent des renseignements à l'échelle atomique (*microscopie à force atomique*). Les phénomènes d'adsorption, d'oxydation et de ségrégation modifient la composition chimique des surfaces qui diffère de celle de la masse. Les nouvelles propriétés de surface qui en résultent peuvent changer radicalement le comportement d'une pièce face aux agressions chimiques. Ainsi les méthodes de caractérisations chimiques des surfaces (comme la spectroscopie de photoélectrons X) sont souvent indispensables pour étudier les processus de corrosion.

### I. 8. 1. Le Microscope Electronique à Balayage (MEB)

Le MEB est actuellement la technique la plus utilisée en matière de topographie à l'échelle microscopique. Son avantage considérable par rapport aux microscopes optiques réside dans le fait que l'image ne souffre pas d'une profondeur de champ limitée.

Le principe de la microscopie électronique à balayage consiste à balayer la surface d'un échantillon par un faisceau d'électrons finement localisé pour en collecter, par détecteurs respectifs, les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés. Le matériau analysé doit être conducteur afin d'éviter des phénomènes de charges dus aux électrons. La métallisation peut s'effectuer par exemple au carbone ou encore à l'or.

Des clichés sous formes images de la surface du matériau traité en absence et présence d'inhibiteur sont ainsi obtenus.

### I. 8. 2. La Microscopie à Force Atomique (AFM)

L'AFM est l'une des méthodes d'observation et d'analyse aisées d'atomes et de structures atomiques superficielles, dans une grande variété d'environnements (ultra vide, air, huile, eau, et...), pour une large gamme de températures et dans l'espace

réel direct. Il s'agit d'une analyse détaillée de la morphologie de surface de l'échantillon.

Le principe de cette technique consiste à balayer une surface à une distance de quelques Angströms à l'aide d'une pointe très fine et sensible aux propriétés de la surface (magnétisme, forces électrostatiques, forces de van der Waals, température, etc...

En AFM il existe 3 modes d'opération :

- L'AFM de contact est l'équivalent atomique du profilomètre ou de l'aiguille d'un micro-sillon. La pointe est en contact direct avec l'échantillon, et les forces répulsives en présence sont très fortes.
- L'AFM mode résonnant force l'ensemble pointe-levier à vibrer à une fréquence proche de sa résonance mécanique. Sous l'influence du gradient vertical des forces d'attraction de van der Waals, la constante élastique effective de l'oscillation est modifiée et la fréquence de résonance déplacée. Ceci se traduit par une variation d'amplitude.
- Le «tapping mode» est un développement récent de l'AFM qui résout les problèmes de risque d'endommagement par la pointe de la surface de l'échantillon et des modifications éventuelles des propriétés de surface.

La rugosité peut être caractérisée par la hauteur moyenne des irrégularités sur une surface plane et la longueur de corrélation entre les irrégularités. Un critère de rugosité couramment utilisé est un critère statistique appelé *rms* représentant l'écart quadratique moyen du profil.

### I. 8. 3. La Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS)

Les électrons sont liés au noyau par une énergie de liaison  $E_L$ . Le principe de l'XPS repose sur la mesure de l'énergie cinétique  $E_C$  du photoélectron éjecté de son orbite suite à l'envoi de rayons X sur l'échantillon placé sous vide ( $10^{-7}$  torr) ; le tube à rayons X est équipé d'un monochromateur capable de sélectionner une longueur d'onde de travail.

Le bilan énergétique est donné par l'équation suivante :

$$h\nu_0 = E_L + E_C + e\Phi \quad (\text{I. 54})$$

Cette équation donne une relation entre les énergies  $E_L$ ,  $E_C$ ,  $h\nu_0$  (énergie en eV envoyée par la source focalisée sur une longueur d'onde de travail) et  $e\Phi$

correspondant à l'énergie d'extraction propre à chaque spectromètre (de l'ordre de quelques eV).

Les signaux détectés se présentent sous forme d'un spectre d'intensités des photoélectrons (nombres de coups par secondes) en fonction de l'énergie cinétique correspondante. La mesure de  $E_C$  permet d'atteindre les énergies de liaisons rapportées au niveau de Fermi des éléments et répertoriés dans les tables de Siegbahn.

Dans certains cas, il arrive que les rayons X éjectent un électron appartenant à une orbitale intérieure d'un atome. Aussitôt, la lacune produite est comblée par un autre électron de cet atome provenant d'une couche plus éloignée. Or, cet électron possède trop d'énergie pour sa nouvelle position et l'atome, de ce fait est dans un état d'excitation perpétuelle l'incitant à libérer ce surplus d'énergie soit par l'émission d'un photon, soit par l'émission d'un électron d'une couche externe, appelé alors électron Auger.

D'un point de vue application l'XPS permet d'effectuer des analyses élémentaires qualitatives (détection au 1/100<sup>ème</sup> de monocouche) et semi-quantitative (proportion d'un atome par rapport à l'autre en se basant sur les intensités des éléments). Des informations concernant l'environnement chimique tel que l'état des liaisons, le degré d'oxydation ou encore la coordinence sont également accessibles par le biais de cette technique.

## I. 9 Corrélation entre structure moléculaire et efficacité inhibitrice

Trouver une relation entre les paramètres quanto-chimiques et l'efficacité inhibitrice des composés a été toujours le centre l'intérêt de plusieurs chercheurs [69-71]. La méthode QSAR a été utilisée pour la première fois en chimie par Brønsted en 1920 [72]. Elle a été développée avec l'introduction de la constante de Hammett ( $\sigma$ ), qui est une mesure de l'aptitude d'un substituant à augmenter ou à diminuer la densité électronique sur un site dans la molécule en question [73]. Avant son utilisation dans le domaine de l'inhibition de corrosion, cette méthode était largement utilisée dans le domaine biologique, afin d'expliquer les activités biologiques de certaines molécules [74-76]. Plusieurs approches ont été utilisées pour le développement du QSAR dans le domaine de l'inhibition, allant des méthodes semi-

empiriques qui relient les propriétés macroscopiques et quantiques avec les performances de l'inhibiteur, aux approches empiriques : chaque groupe fonctionnel de la molécule inhibitrice contribue d'une façon unique, indépendante et additive à l'inhibition de la corrosion. Or, l'utilisation de chacune de ces approches devrait expliquer la variation des propriétés électroniques, la gêne stérique et l'hydrophobicité des molécules étudiées.

Des études, faisant l'objet de plusieurs publications ont montré clairement l'influence de la position ou de substituant lui même sur une même chaîne carbonée ou cycle aromatique. On cite dans ce contexte les travaux d'Ogretir et coll. sur les dérivées imdazole [77-81], les travaux d'Ozcan et coll. [82-83] et de Lukovits et coll. [84-85] sur les dérivées de la thiourée. Toutes ces études sont basées sur le calcul des énergies HOMO et LUMO, du moment dipolaire, du potentiel d'ionisation et des angles de la structure moléculaire.

## Références bibliographiques

- [1] J. Bénard, A. Michel, J. Philibert et J. Talbot, *Métallurgie Générale*, Paris, Masson et C<sup>ie</sup> Editeurs, 1969.
- [2] L. Larabi, Thèse de doctorat d'état, Université de Tlemcen (2004), Algérie.
- [3] R. S. Thornhill, *Ind. Eng. Chem.*, 37 (1945) 706.
- [4] I. L. Rozenfel'd, *Zamedliteli Korrozii v neutral' nykh Sredakh* (corrosion Inhibitors In Neutral Media), Moscow: Akad, Nauk SSSR, 1953.
- [5] N. Hackerman et H.R. Schmidt, *Corrosion*, 5 (1949) 237.
- [6] Y. I. Kuznetsov, *Protection of Metals*, 38 (2002) 103.
- [7] U. R. Evans, *Metallic Corrosion, Passivity and Protection*, London: E. Arnold, 1937.
- [8] B. El Mehdi, Thèse de doctorat d'état, Université El Jadida (2002), Maroc.
- [9] J. O'M. Bockris, D. Drazic et A. R. Despic, *Electrochim. Acta*, 4 (1961) 325.
- [10] J.O'M. Bockris et H. Kita, *J. Electrochem. Soc.*, 108 (1961) 676.
- [11] E. J. Kelly, *J. Electrochem. Soc.*, 112 (1965) 124.
- [12] C. Deslouis, B. Tribollet, G. Mengoli et M. Musiani, *J. App. Electrochem.*, 18 (1988) 384.
- [13] Z. A. Iofa, V. V. Batrkov et C. Ngokba, *Electrochim. Acta.*, 9 (1964) 1645.
- [14] R. Driver et R. J. Meakins, *Br. Corr. J.*, 9 (1974) 233.
- [15] M. Bouanis, Thèse de doctorat d'état, Université El Jadida (2001), Maroc.
- [16] J.O'M. Bockris et D. A. D. Swinkels, *J. Electrochem. Soc.*, 111 (1965) 736.
- [17] K. Aramaki, T. Kuichi, T. Sumiyoshi et N. Nishihr, *Corr. Sci.*, 32 (1991) 597.
- [18] E. McCafferty, *Corrosion Control by Coatings*, H. Leidheiser editor, Science Press, Princeton, (1979) 279.
- [19] R. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 3533.
- [20] K. Aramaki et H. Nishihara, *Proc. 6th European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Ferrara, 1985, vol.1 p 67.
- [21] S.M. Reshetnikov, *Inhibitory kislotnoi korrozii netallov* (Inhibitors of Acidic Corrosion of metals), Khimiya, Leningrad, 1986.
- [22] Y. I. Kuznetsov et L. P. Podgornova, *Itogi Nauki Tekh, Ser, Korroz. Zashch. Korroz.*, 15 (1989) 132.
- [23] Y. I. Kuznetsov, *Zashch. Met.*, 30 (1994) 341.
- [24] K. Aramaki, *Proc. 5th European Syn. Corr. Inh*, Ferrara (1980) p.267

- [25] K. Aramaki, T. Mochizuki et H. Nishihara, *J. Electrochem. Soc.*, 135 (1988) 2427.
- [26] L. Larabi et Y. Harek, *Portugaliae Electrochimica Acta* 22 (2004) 227.
- [27] A. E. Stoyonova , E. I. Sokolova et S. N. Raicheva, *Corr. Scie.* 39 (1997) 1595.
- [28] M. A. Amin, *J. Appl. Electrochem.* 36(2000)215.
- [29] F. Bentiss, M. Traisnel et M. Lagrenee, *Br. Corr. J.*, 35 (2000) 315.
- [30] M. Kliskic, J. Radosevic et S. Gudic, *J. Appl. Electrochem.* 27(1997) 947.
- [31] R. Gasparac, C. R. Martin et E. Stupnisek-Lisac, *J. Appl. Electrochem.*, 147 (2000) 548.
- [32] H. Otmacic et E. Stupnisek-Lisac, *Electrochem. Acta* 48 (2003) 985.
- [33] J. O'M. Bockris, M. A. V. Devanathan et K. Muller, *Proc. Roy. Soc., London*, 74A.55 (1963).
- [34] R. F. V. Villamil, P. Corio, J. C. Rubim et S. M. L. Agostinho, *J. Electroanal. Chem.*, 535 (2002) 75.
- [35] R. F. V. Villamil, P. Corio, J.C. Rubim, S. M. L. Agostinho, *J. Electroanal. Chem.*, 472 (1999) 112.
- [36] L. Larabi, Y. Harek, O. Benali et S. Ghalem, *Prog. Org. Coat.*, 54 (2005) 256.
- [37] F. Bentiss, M. Traisnel et M. Lagrenee, *Br. Corro. J.*, 35 (2000) 315.
- [38] B. Mernari, H. Attari, M. Traisnel, F. Bentiss et M. Lagrenee, *Corr. Sci.*, 40 (1998) 391.
- [39] A. Yurt, G. Bereket, A. Kivrak, A. Balban et B. Erk, *J. Appl. Electrochem.*, 35 (2005)1025.
- [40] F. M. Donahue et K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, 114 (1967) 1012.
- [41] K. F. Khaled et N. Hackerman, *Electrochem. Acta*, 49 (2004) 485.
- [42] B. Ramesh babu et R. Hilze, *Br. J. Corr.*, 35 (2000) 204.
- [43] A. N. Frumkin, *Physik. Chem.*, 164 (1933) 121.
- [44] B. B. Damaskin, O. A. Petri et V. V. Batrakov, « Adsorption of Organics Compounds on Electrodes » Plenum press, New York, 1971.
- [45] S. Muralidharan, K. L. N. Phani ,S. Pichumani, S. Ravichandran et S. V. K. Iyer, *J. Electrochem. Soc.*, 142 (1995) 1478.
- [46] M. Christov et A. Popova, *Corr. Sci.*, 46 (2004) 1613.
- [47] V. S. Bagotskii et Y. B. Vassiliev, *Electrochimica Acta*, 11 (1966) 1493.
- [48] Z. Szkiarska-Smialowska et G. Wieczorek, *ibid.*, 4S3 (1971)

- [49] J. Damborenea, J. M. Bestidas et A. J. Vasquez, *Electrochem. Acta*, 42 (1997) 455.
- [50] J.O'M. Bockris et D. Drazic, *Electrochim. Acta*, 7 (1962) 293.
- [51] J.O'M. Bockris, et D. A. J. Swinkels, *J. Electrochem. Soc.* 111 (1964) 736.
- [52] L. Naraez, E. cano et D. M. Batisdas, *J. Appl. Electrochem.*, 35 (2005) 499.
- [53] H. P. Dhar, B. E. Comway et K. M. Joshi, *Electrochim. Acta*, 18(1973) 789.
- [54] D. Landolt, "Corrosion et chimie des surface des métaux", Lausanne : Presses polytechniques et universitaires romandes, 1997, 552 p., (traité des matériaux).
- [55] S. Gastaud, thèse de doctorat, 2002, INSA, Lyon – France.
- [56] W. Neil et C. Garrard, *Corros. Sci.*, 36 (1994) 837.
- [57] W. M. Carrol et C. B. Breslin, *Corros. Sci.*, 33 (1992) 1161.
- [58] C. B. Breslin, L. P. Friery et W. M. Carrol, *Corros. Sci.*, 36 (1944) 85.
- [59] F. Bentiss, M. Traisnel, N. Chaïbi, B. Mernari, H. vezin et M. Lagrenee, *Corros. Sci*, 44 (2002) 2271.
- [60] H. Takenouti, Evaluation de la protection contre la corrosion assurée par des revêtements organiques. In : B. Normand, N. Pébère, C. Richard, M. Wery : Prévention et lutte contre la corrosion : une approche scientifique et technique. Lausanne : Presses polytechniques et universitaires romandes, 2004, pp. 123-145.
- [61] C. A. Schiller et W. Strunz, *Electrochim. Acta*, 46 (2001) 3619.
- [62] X. Wu, H. Ma, S. Chen, Z. Xu et A. Sui, *J. Electrochem. Soc.*, 146 (1999) 1847.
- [63] P. Zoltowski, *J. Electroanal. Chem.*, 433 (1998) 149.
- [64] A. V. Benedetti, P. T. A. Umodjo, K. Nibe, P. L. Cabot et M. G. Roud, *Electrochim. Acta*, 40 (1995) 2657.
- [65] H. Ma, S. Chen, B. Yin, S. Zhao et X. Liu, *Corros. Sci.*, 45 (2003) 867.
- [66] R. Gasparac, C. R. Martin, E. Stunisek-Lisac et Z. Mandic, *J. Electrochem. Soc.*, 147 (2000) 991.
- [67] X. Wu, H. Ma, S. Chen, Z. Xu et A. Sui, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 1847.
- [68] H. Ma, S. Chen, B. Yin, S. Zhao et X. Liu, *Corros. Sci.* 45 (2003) 867.
- [69] L. Diguët, Thèse de doctorat, Paris : Université Paris VI, 1996.
- [70] B. M. Larkin et I. L. Rosenfeld, *Protection of Metals*, 12 (1976) 235.
- [71] Z. S. Smialowska et M. Kaminski, *Corros. Sci.*, 13 (1973) 1.
- [72] A. Akimaya et K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, 117 (1970) 999.
- [73] J. N. Bronsted et K. Z. Pederson, *Phys. Chem.*, 108 (1924) 185.
- [74] L. P. Hammett, *J. Am. Chem. Soc.*, 59 (1937) 96.

- [75] L. B. Kier et L. H. Hall, *Molecular connectivity in chemistry and Drug research*, Academic Press, New York, 1976.
- [76] L. B. Kier, *J. Pharm. Sci.*, 69 (1980) 807.
- [78] L. B. Kier, *Physical Chemical Properties of Drugs*, edited by S. H. Yalkowsky, A. A. Sinkula et S. C. Valvani, Marcel Dekker, New York, 1980.
- [79] C. Ogretir, S. Çalis et G. Bereket, *J. Molec. Stru. : THEOCHEM*, 635 (2003) 229.
- [80] G. Bereket, E. Hur et C. Ogretir, *J. Molec. Stru. : THEOCHEM*, 578 (2002) 79.
- [81] I. Dehri et M. Ozcan, *Mater. Chem. Phys.*, 98 (2006) 316.
- [82] M. Ozcan et I. Dehri, *Progr. Org. Coat.*, 51 (2004) 181.
- [83] M. Ozcan, I. Dehri et M. Erbil, *Appl. Surf. Sci.*, 236 (2004) 155.
- [84] I. Lukovits, A. Shaban et E. Kálmán, *Electrochim. Acta*, 50 (2005) 4128.
- [85] I. Lukovits, I. Bakó, A. Shaban et E. Kálmán, *Electrochim. Acta*, 43 (1998) 13.

# Chapitre II

# **Chapitre II**

**Partie expérimentale :**

**Matériaux et techniques**

## II. 1. Introduction

Les imidazoles [1-3] et les dérivées de la thiourée [4-6] sont d'excellents inhibiteurs de corrosion en milieu acide. Dans le but d'apporter notre contribution dans ce domaine, notre travail s'est orienté vers l'utilisation du 1-méthyl 2-mercapto imidazole (MMI) comme inhibiteur de corrosion de l'acier XC38 dans  $H_2SO_4$  0,5M et le  $HClO_4$  1M et du cuivre dans  $HCl$  1M et à la synthèse de la N, N'-diphénylthiourée (DPTU) et de la N-naphtyl N'-phénylthiourée (NPTU) et leur utilisation en tant qu'inhibiteurs de la corrosion d'un acier laminé à froid dans  $H_2SO_4$  0,5M et dans  $HClO_4$  1M.

Il est connu que pour utiliser tel ou tel composé comme inhibiteur de corrosion il faut prendre en considération les points suivants : sa solubilité en milieu aqueux, sa stabilité, son caractère aromatique, la possibilité d'avoir plusieurs formes tautomériques, sa nature polaire, etc...

En dehors de leur utilisation comme inhibiteurs de corrosion le MMI [7-10] et les dérivées de la thiourée [11-12] sont largement utilisés dans le domaine biologique et médical soit comme inhibiteurs de réactions, ou comme composants de médicament.

## II. 2. Inhibiteurs testés

### II. 2. 1. Le 2-Mercapto 1-Méthyl Imidazole (MMI)

L'inhibiteur utilisé est le 2-mercapto 1-méthyl imidazole (de marque Merck) de masse molaire égale à 114,17 g/mol. Sa structure moléculaire est représentée par la figure II. 1:

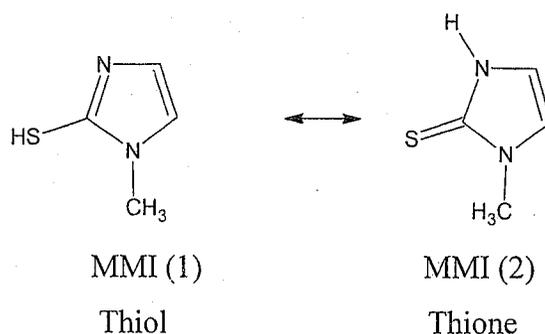


Figure III. 1 : Structure moléculaire du MMI

## II. 2. 2 Synthèse des dérivés de la thiourée

### II. 2. 2. 1. La N-naphtyl N'-phénylthiourée (NPTU)

La N-naphtyl N'-phénylthiourée (NPTU) a été synthétisée par une simple condensation du phénylisothiocyanate et de l'ortho naphtylamine dans l'éthanol absolu à froid selon la méthode citée dans la littérature [13]. Le composé solide de couleur blanche obtenu a été recristallisé, purifié dans le même solvant et ensuite caractérisé par les techniques spectroscopiques RMN- $H^1$  et IR.

La figure II.2 représente la structure moléculaire de l'inhibiteur synthétisé ainsi que les réactifs de condensation:

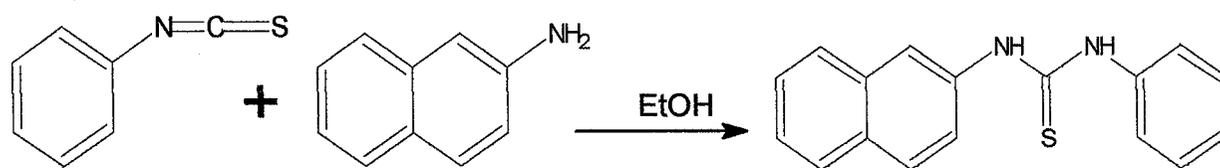


Figure II. 2. Structure moléculaire du NPTU et la réaction chimique permettant son obtention.

La NPTU est un composé : - de formule  $C_{17}H_{14}N_2S$

- de masse molaire :  $M = 278 \text{ g/mol}$
- de point de fusion :  $P_f = 196 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Les bandes caractéristiques des spectres IR et RMN  $H^1$  sont les suivantes :

\* IR (KBr)

$3285 \text{ cm}^{-1}$  (N—H, moyenne)

$1623 \text{ cm}^{-1}$  ( =C—H, intense)

$1537$  et  $686 \text{ cm}^{-1}$  ( —C=S , normale)

\* RMN  $H^1$  (300 MHz, DMSO  $D^6$ )  $\delta$ :

8,75 ppm (S,  $NH\phi$ )

9,07 ppm (S,  $NHNaphtyle$ )

7,9 -8,15 ppm ( $CH_{ar}$ , m) et 7,2 - 7,7 ppm ( $CH_{naphtyl}$ , m)

### II. 2. 2. La N,N'-diphénylthiourée (DPTU)

La N,N'-diphénylthiourée (DPTU) a été également synthétisée par une simple condensation du phénylisothiocyanate et du phénylamine dans l'éthanol absolu à froid selon la même méthode citée précédemment. Le composé solide de couleur blanche obtenu a été recristallisé, purifié dans le même solvant et ensuite caractérisé par les techniques spectroscopiques RMN- $^1\text{H}$  et IR.

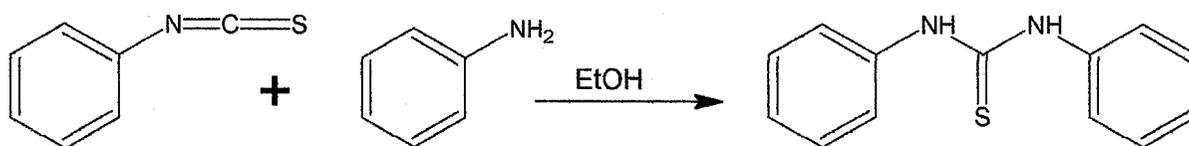


Figure II. 3. Structure moléculaire du DPTU et la réaction chimique permettant son obtention.

Le NPTU est un composé : - de formule  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}$

- de masse molaire :  $M = 228 \text{ g/mol}$
- de point de fusion :  $P_f = 166 \text{ C.}$

Les bandes caractéristiques des spectres IR et RMN  $^1\text{H}$  sont les suivantes :

\* IR (KBr) :

3200 -3000  $\text{cm}^{-1}$  (N—H, moyenne)

1600  $\text{cm}^{-1}$  ( =C—H, faible)

1500 et 630-680  $\text{cm}^{-1}$  ( —C=S, intense)

\* RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ :

8,50 ppm (S,  $\text{NH}\phi$ )

7,4 -7,6 ppm ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ , m)

### II. 3. Préparation des solutions et des échantillons

Les solutions utilisées sont des solutions d'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5M), d'acide perchlorique ( $\text{HClO}_4$  1M) et d'acide chlorhydrique ( $\text{HCl}$  1M) avec ou sans inhibiteurs étudiés. Les solutions témoins ont été préparées à partir des solutions commerciales d'acides concentrés à 98% ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), 70% ( $\text{HClO}_4$ ) et 37,5% ( $\text{HCl}$ ) de marque Prolabo avec de l'eau bidistillée.

### II. 4. Matériaux utilisés

Les matériaux utilisés sont :

- l'acier au carbone XC38 de composition (pourcentage massique) : C = 0,38 ; Si = 0,21 ; Mn = 0,6 et le reste du fer.

- l'acier laminé à froid de composition (pourcentage massique) :  $C \leq 0,15\%$  ;  $Mn \leq 0,50\%$  ;  $P \leq 0,03\%$  ;  $S \leq 0,03\%$  et le reste du fer.
- le cuivre de composition massique  $> 99,9\%$ .

Les échantillons d'acier et du cuivre ont été préparés, avant immersion dans les solutions, par polissage au papier abrasif allant de 400 jusqu'au grain 1000, puis ils ont été rincés à l'eau bidistillée, dégraissés dans l'acétone et séchés à l'air ambiant avant utilisation.

## II. 5. Moyens d'investigation

### II. 5. 1. Mesures gravimétriques

Dans un premier temps, des échantillons d'acier sous forme de disques de diamètre égal à 30 mm et d'épaisseur de 2 mm ont été simplement immergés en position inclinée, dans les solutions d'acide. Un bécher contenant 50 ou 100 ml de solution a été utilisé. La température a été fixée grâce à un bain thermostaté à circulation d'eau de marque Julabo. Après un temps d'immersion dans les solution d'acide avec et sans addition de l'inhibiteur étudié à différentes concentrations, l'échantillon était rincé à l'eau bidistillée, lavé avec l'acétone, séché et ensuite pesé.

Les échantillons du cuivre de forme rectangulaire de 20 mm de longueur, 10 mm de largeur et de 1 mm d'épaisseur sont simplement immergés en position inclinée, dans les solutions d'acide. Un bécher contenant 100 ml de solution a été utilisé. Après un temps d'immersion dans les solutions d'acide avec et sans addition de l'inhibiteur MMI à différentes concentrations, l'échantillon est rincé à l'eau bidistillée, lavé avec l'acétone, séché et ensuite pesé. La température a été maintenue constante à l'aide d'un thermostat de marque JULABO.

### II. 5. 2. Mesures électrochimiques

Les expériences électrochimiques étaient effectuées dans une cellule à double paroi en pyrex de 500 ml en volume, équipée d'un montage à trois électrodes ; l'acier ou le cuivre comme électrode de travail (ET), le platine comme électrode auxiliaire et une électrode au calomel  $Hg/Hg_2Cl_2/KCl$  saturé (ECS) comme électrode de référence. Cette dernière est munie d'un capillaire de Luggin dont l'extrémité est placé en face de l'électrode de travail dans le but de minimiser l'influence de la chute ohmique.

Les courbes intensité-potentiel ont été obtenues en mode potentiodynamique ; le potentiel appliqué à l'échantillon varie de façon continue. L'intensité de courant est mesurée entre l'électrode de travail et la contre électrode de platine de surface égale 1 cm<sup>2</sup>.

Les mesures ont été réalisées avec un montage comprenant un potentiostat, type Radiomètre PGZ 301, piloté par un logiciel Voltmaster 4. L'électrode de travail, sous forme d'un disque est disposée face à l'électrode auxiliaire avec une surface active de 0,5 cm<sup>2</sup>. Avant le tracé des courbes, l'électrode de travail est maintenue à son potentiel d'abandon pendant un temps bien déterminé.

Les mesures d'impédance sont effectuées dans les mêmes milieux avec une amplitude de la tension sinusoïdale appliquée au potentiel d'abandon égale à 10 mV crête à crête, entre deux fréquences, avec 5 points par décade. Un bain thermostaté a été utilisé pour maintenir la température de la solution constante.

La figure II. 3. présente le système utilisé pour les mesures électrochimiques :

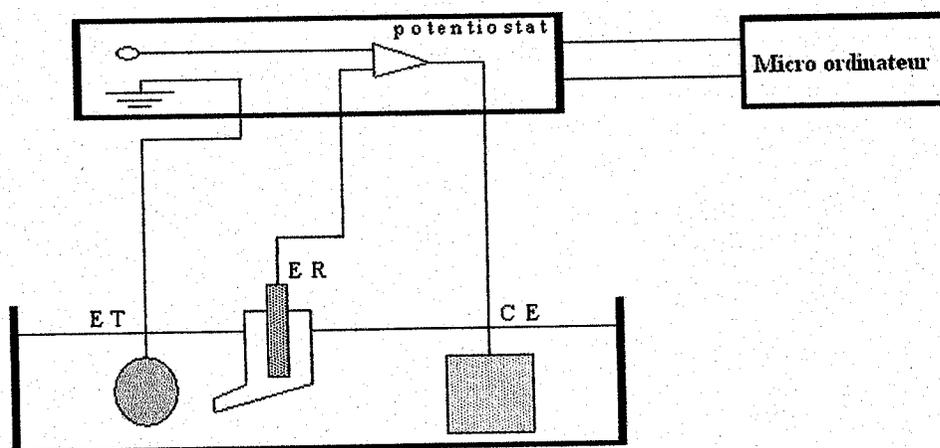


Fig. 3. Dispositif de mesure électrochimique

ET : électrode de travail, ER : électrode de référence, CE : contre électrode.

### II. 5. 3. Formules utilisées pour déterminer l'efficacité inhibitrice

L'efficacité inhibitrice P% est déterminée à partir des relations suivantes:

❖ *A partir des mesures gravimétriques :*

$$P(\%) = \left(1 - \frac{W}{W_0}\right) \times 100 \quad (\text{II. 1})$$

où  $W_0$  et  $W$  sont respectivement la vitesse de corrosion de l'acier dans le milieu considéré sans et avec ajout des composés testés.

❖ *A partir des courbes de polarisation :*

$$P(\%) = \left(1 - \frac{I'_{corr}}{I_{corr}}\right) \times 100 \quad (\text{II. 2})$$

où  $I_{corr}$  et  $I'_{corr}$  représentent les densités de courant de corrosion déterminées par extrapolation des droites cathodiques de Tafel au potentiel de corrosion sans et avec addition de l'inhibiteur.

❖ *A partir des mesures d'impédance électrochimique :*

$$P(\%) = \left(1 - \frac{R'_t}{R_t}\right) \times 100 \quad (\text{II. 3})$$

où  $R'_t$  et  $R_t$  représentent respectivement les valeurs de la résistance de transfert de charges en présence et en absence de l'inhibiteur.

Les valeurs de la résistance de transfert de charges sont calculées à partir de la différence d'impédance aux hautes et basses fréquences sur l'axe des réels [14].

La capacité de la double couche  $C_{dl}$  est déterminée à partir de la valeur de l'impédance de l'élément à phase constante (CPE) ;  $Z_{CPE}$ , qui est décrite par des expressions [ 15-19] :

$$Z_{CPE} = Q^{-1} (j\omega)^{-n} \quad (\text{II. 4})$$

$$Q = \frac{(C R_t)^n}{R_t} \quad (\text{II. 5})$$

où  $Q$  est un facteur de proportionnalité tandis que  $n$  a une signification de déphasage. L'équation ci-dessus fournit des informations au sujet du degré de non-idéalité dans le comportement de la capacité. Sa valeur permet de différencier entre le comportement d'un condensateur idéal correspondant à  $n=1$  et d'un CPE lorsque  $n < 1$ .

Soulignons que les valeurs de  $Q$  et  $n$  sont déterminées par «fittage» de nos résultats expérimentaux par rapport au circuit électrique approprié en utilisant le logiciel Z-view.

❖ *A partir des mesures des résistances de polarisation*

La détermination des résistances de polarisation est faite dans les mêmes conditions que le tracé des courbes de polarisation c'est à dire avec une vitesse de balayage de  $0,5 \text{ mV. S}^{-1}$  qui nous a permis de nous placer dans des conditions quasi-stationnaires et d'avoir une bonne reproductibilité des résultats [20]. La mesure est réalisée dans un intervalle de potentiel de  $\pm 10 \text{ mV}$  centré au potentiel d'abandon.

L'efficacité inhibitrice est déterminée, dans ce cas, par la relation suivante:

$$P (\%) = \left(1 - \frac{R_p}{R'_p}\right) \times 100 \quad (\text{II. 6})$$

où  $R_p$  et  $R'_p$  représentent les résistances de polarisation en absence et en présence de l'inhibiteur.

#### II. 5. 4. Calculs théoriques

Les géométries d'équilibre des tautomères du MMI ont été optimisées avec la méthode semi-empirique AM1 (Austin Model 1) [21] en utilisant le programme de calcul HyperChem 7.5 [22].

La réactivité relative des différents sites des trois molécules a été évaluée à l'aide des indices de Fukui.

Les populations électroniques atomiques nécessaires pour le calcul des indices de Fukui ont été calculées :

- avec l'analyse de population naturelle NPA [23].
- en utilisant la fonctionnelle de densité B3LYP (Becke 3-parameter-Lee-Yang-Parr) [4] qui est l'une des variantes les plus réussites des méthodes DFT.
- en utilisant la base standard 6-31G\* sur Gaussian 94W [24].

Les géométries d'équilibre des molécules NPTU et DPTU ont été optimisées avec la méthode semi-empirique AM1 (Austin Model 1) [21] en utilisant le programme de calcul Mopac [25].

Les populations électroniques atomiques nécessaires pour le calcul des indices de Fukui ont été calculées :

- avec l'analyse de population de Mulliken [26].

- en utilisant la fonctionnelle de densité B3LYP (Becke 3-parameter-Lee-Yang-Parr) qui est l'une des variantes les plus réussites des méthodes DFT.
- en utilisant la base standard 6-31G\* sur Gaussian 94W [24].

Les potentiels d'ionisation ont été calculés comme la différence d'énergie entre le système neutre et le système cationique en utilisant la méthode B3LYP/6-31G\*.

## II. 5. 5. Analyse de surface par Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

L'environnement chimique de l'acier XC38 est étudié au moyen de la spectroscopie de photoélectron X (XPS). Les spectres XPS sont enregistrés à l'aide d'un spectromètre ESCALAB 220 XL. La source de rayon X est la raie  $K_{\alpha}$  monochromatée de l'aluminium (1486,6 eV). Le spectromètre est initialement calibré en énergie en utilisant les niveaux électroniques et les positions des pics suivants :  $Cu2P_{3/2}$  (932,7 eV),  $Ag3d_{5/2}$  (386,2 eV) et  $Au4f_{7/2}$  (84 eV). La calibration interne a été faite par le C1s au 285 eV pour les espèces aliphatiques. La pression interne régnant, dans la chambre d'analyse est de l'ordre de  $10^{-10}$  mbar, permettant d'éviter les collisions entre les photoélectrons et les atomes de gaz résiduel, mais surtout de diminuer les risques de contamination de la surface de l'échantillons in situ.

Cette technique est fréquemment utilisée dans le cas d'analyse de l'environnement chimique d'un élément en couche mince. En effet, le libre parcours moyen du photoélectron correspond à l'épaisseur de matière qu'il peut traverser sans modification de son énergie cinétique. Pour un électron ayant une énergie cinétique de l'ordre de 780 eV, cette épaisseur est faible, de l'ordre de 10 nm.

Aussi, importe-t-il de noter ici que pour des raisons évidentes de moyens, nous avons utilisé cette technique seulement dans le cas de l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 par le MMI dans  $HClO_4$  1M.

## Références bibliographiques

- [1] R. Gasparac et E. Stupnisek, *corrosion*, 55 (1999) 1031.
- [2] N. K. Patel, J. Fronco et S. Patel, *J. Indian Chem. Soc.*, 54 (1997) 815.
- [3] S. Yoshida et H. Ishida, *Appl. Surf. Sci.*, 20 (1985) 497.
- [4] I. Singh, *corrosion*, 49 (1993) 473.
- [5] I. Lukovits, E. Kalman, et G. Palinkas, *Corrosion*, 51 (1995) 201.
- [6] I. Lukovits, I. Bako, A. Shaban et E. Kalman, *Electrochem. Acta*, 43 (1998) 131.
- [7] R. C. Rosenberg, *Biochim. biophys. Acta*, 749 (1983) 276.
- [8] A. Elias, M. Goodman, M. Rohan, K. Alpern et R. Barr, *Dermatology*, 187 (1993) 26.
- [9] B. Kasraee, F. Handjani, A. Parhizgar, G. Omrani, M. Fallahi, M. Amini, M. Nikbakhsh, C. Tran, A. Hugin, O. Sorg et J. Saurat, *Dermatology*, 211 (2005) 60.
- [10] R. Twele, W. Kern et G. Spiteller, *Xenobiotica*, 13 (1983) 661.
- [11] T. Venkatachalam, S. Qazi, P. Samuel et F. Uckun, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 13 (2003) 485.
- [12] V. Stara et M. Kopanica, *Anal. chim. Acta.*, 159 (1984) 105.
- [13] E. M. Shoukry, H. A. Bayoumi et M. M. Mostafa, *Trans. Metal Chem.*, 25 (2000) 73.
- [14] T. Tsuru, S. haruyama et Boshoku Gijustu, *J. Jap. Soc. Corros. Engng.*, 27 (1978) 573.
- [15] M. Hukovic-Metikos, R. Babic et Z. Grutac, *J. Appl. Electrochem.*, 32 (2002) 35.
- [16] F. Mansfeld, *Corrosion*, 37 (1981) 301.
- [17] E. McCafferty, *Corros. Sci.*, 39 (1997) 243.
- [18] X. Wu, H. Ma, S. Chen, Z. Xu et A. Sui, *J. Electrochem. Soc.*, 146 (1999) 1847.
- [19] H. Ma, S. Chen, B. Yin, S. Zhao et X. Liu, *Corros. Sci.*, 45 (2003) 867.
- [20] L. Bazzi, R. Salghi, E. Zine, S. El Issami, S. Kertit et B. Hammouti, *Can. J. Chem.*, 80 (2002) 106.
- [21] M. J. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 3902.
- [22] HyperChem TM (Release 7.5 for Windows), Hypercube, Inc., 2002.
- [23] A. E. Reed, L. A. Curtiss et F. Weinhold, *Chem. Rev.*, 88 (1988) 899.
- [24] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. A. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, C. Peng, P. Y. Ayala, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R.

Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez et J. A. Pople, Gaussian 94 (Revision D.1), Inc., Pittsburgh PA, 1995.

[25] J. J. P. Stewart, *J. Comput. Aided Mol. Des.*, 4 (1990) 1.

[26] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, 23 (1955) 1833.

# **Chapitre III**

# Chapitre III

Etude de l'effet de l'inhibition du  
2-mercapto 1-méthyl imidazole  
vis-à-vis de la corrosion de l'acier au  
carbone XC38 en milieux  $\text{H}_2\text{SO}_4$   
0,5M et  $\text{HClO}_4$  1M

Dans de cette étude expérimentale, le système métal / solution est composé d'une électrode d'acier XC38 et d'un milieu acide.

Nous avons étudié l'influence du 2-Mercapto 1-méthyl imidazole (MMI) sur le taux d'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 dans deux milieux ;  $H_2SO_4$  0,5M et  $HClO_4$  1M puis nous avons calculé certaines valeurs thermodynamiques relatives aux processus d'adsorption et de dissolution à partir des isothermes d'adsorption. L'effet de la température sur l'inhibition de la corrosion de cet acier en présence du même inhibiteur a été également étudié.

La détermination de la vitesse de corrosion d'un système métal / solution peut être obtenue par plusieurs méthodes classiquement utilisées par les expérimentateurs. Nous avons utilisé, pour y parvenir, la mesure de pertes de masse, puis l'extrapolation des droites de Tafel à partir du tracé des courbes intensité-potentiel et enfin les diagrammes d'impédance électrochimique.

### III. 1. Introduction

Les solutions acides sont largement utilisées dans l'industrie. On les utilise principalement dans les bains de décapages de métaux et dans le nettoyage des installations industrielles. Or, les solutions aqueuses acides constituent généralement des milieux agressifs pour les métaux et alliages. Pour pallier ce phénomène indésirable, les inhibiteurs organiques dont le mode d'action résulte généralement de leur adsorption sur la surface du métal sont fréquemment employés. Leur sélection dépend du type d'acide, de sa concentration, de la température et du matériau métallique exposé à l'action de la solution acide. Ainsi, les inhibiteurs contenant du soufre sont efficaces dans l'acide sulfurique [1-4] tandis que ceux contenant l'azote tels que les alkylamines [5], les arylamines [6], les hétérocycles azotés [7], et les produits de condensations des amines (anilines, toluidine,..) avec les aldéhydes [8-11] et les cétones [12] et les oxalates d'amines [13] sont efficaces en milieux chlorhydriques. Les inhibiteurs macromoléculaires tels que le polyvinylbipyridine, polyvinylpyrrolidone, polyéthylèneimine, polyvinylimidazoles et du poly (4-vinylpyridine) ont été largement utilisés dans différents milieux [14-21]. Il faut noter dans ce contexte, que plusieurs chercheurs ont montré que les composés contenant du soufre et de l'azote en même temps sont plus efficaces que ceux contenant un de ces atomes [22-24]. En outre l'imidazole et ses dérivés sont très utilisés comme inhibiteurs de corrosion pour le cuivre et ses alliages [25-29]. Un survol de la

littérature [30], indique que l'utilisation de 2-mercapto 1-méthyl imidazole sur l'inhibition de corrosion de l'acier en acide sulfurique a été étudiée seulement par la méthode de perte de masse.

L'intérêt de ce travail est d'étudier le rôle du 2-mercapto 1-méthyl imidazole sur l'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 en milieu  $H_2SO_4$  0,5M et  $HClO_4$  1M en utilisant plusieurs techniques.

## III. 2. Etude de l'inhibition dans $H_2SO_4$ 0,5 M

### III. 2. 1. Conditions expérimentales

#### III. 2. 1. 1. Inhibiteur utilisé

L'inhibiteur utilisé est le 2-mercapto 1-méthyl imidazole (de marque Merck).

La figure III. 1 représente la structure moléculaire de l'inhibiteur selon ces deux formes tautomériques :

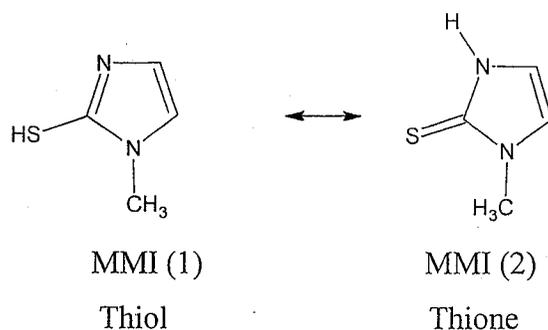


Figure III. 1 : Structure moléculaire du MMI

#### III. 2. 1. 2. Matériau utilisé

Lors de cette étude nous avons utilisé des échantillons d'acier en carbone dont la composition est comme suit (pourcentage massique): C = 0,38, Si = 0,21, Mn = 0,6 et le reste du fer.

#### III. 2. 1. 3. Préparation des solutions et des échantillons

La gamme utilisée pour l'inhibiteur est de  $10^{-6}$  M à  $5 \times 10^{-3}$  M. Les échantillons d'acier sont préparés selon la méthode décrite au chapitre II.

### III. 2. 2. Résultats et discussions

#### III. 2. 2. 1. Etude gravimétrique

La vitesse de corrosion de l'acier XC38 est déterminée par gravimétrie après 1 heure d'immersion dans les deux acides sans et avec addition des inhibiteurs testés à

différentes concentrations. L'efficacité inhibitrice (P%) de ces composés est calculée à partir de la relation suivante :

$$P(\%) = \left(1 - \frac{W}{W_0}\right) \times 100 \quad (\text{III. 1})$$

où  $W$  et  $W_0$  représentent respectivement, la vitesse de corrosion de l'acier en milieu  $H_2SO_4$  0,5 M sans et avec addition du composé testé en  $mg.cm^{-2}.h^{-1}$ .

Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau II. 1, dont l'analyse nous permet de constater que l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur s'accompagne d'une diminution de la vitesse de corrosion. Cette diminution est importante même à faible concentration ( $5 \times 10^{-5}M$ ). L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration et atteint 97,74 % à  $5 \times 10^{-3} M$ .

Tableau III. 1. Vitesse de corrosion de l'acier XC38 dans  $H_2SO_4$  0,5M sans et avec addition 2-mercapto 1-méthyl imidazole à différentes concentrations et efficacités inhibitrices.

Concentration (mol /L)	$W_{\text{corr}}$ (mg / $cm^2. h^1$ )	P ( %)
Blanc	9,65	---
$10^{-6}$	7,44	22,89
$5 \times 10^{-6}$	5,30	45,11
$10^{-5}$	3,86	59,96
$5 \times 10^{-5}$	1,88	80,54
$10^{-4}$	0,63	93,48
$5 \times 10^{-4}$	0,32	96,72
$10^{-3}$	0,27	97,71
$5 \times 10^{-3}$	0,25	97, 74

La figure III. 2 représente l'évolution de la vitesse de corrosion de l'acier immergé dans  $H_2SO_4$  0,5 M en fonction de la concentration de l'inhibiteur utilisé. La courbe montre clairement que la vitesse de corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration du composé testé.

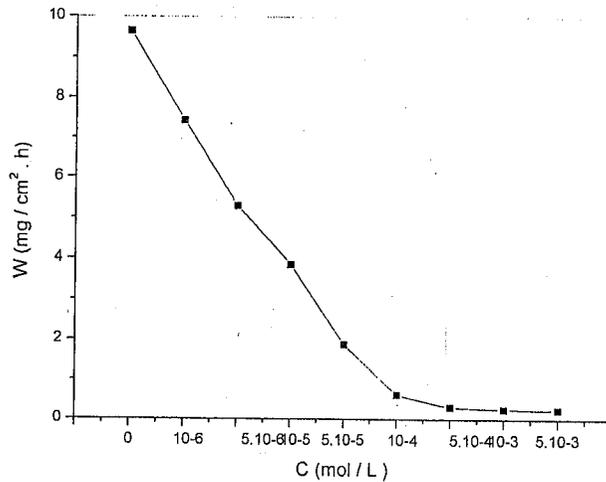


Figure III. 2. Courbe représentante de la vitesse de corrosion de l'acier XC38 dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M sans et avec addition (MMI) à différentes concentrations.

### III. 2. 2 Mesures électrochimiques

Les courbes de polarisation cathodique et anodique de l'acier XC38 en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M à 25 ° C et à différentes concentrations en MMI sont représentées sur la figure III. 3.

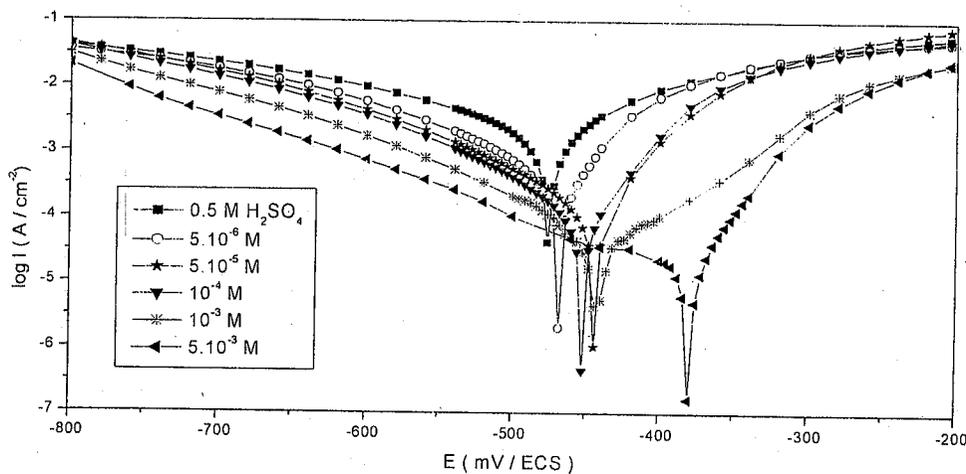


Figure III. 3. Courbes de polarisation de l'acier dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M sans et avec addition du MMI à différentes concentrations et à T = 25 ° C.

Le tableau III. 3 rassemble les valeurs associées aux paramètres électrochimiques déterminées à partir de ces courbes ainsi que l'efficacité inhibitrice de corrosion définie comme :

$$P(\%) = \left(1 - \frac{I'_{corr}}{I_{corr}}\right) \times 100 \quad \text{(III. 2)}$$

où  $I_{corr}$  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.

Tableau III. 3. Paramètres électrochimiques de l'acier dans  $H_2SO_4$  0,5 M sans et avec addition du MMI à différentes concentrations à 25 ° C.

Conc. (mol /L)	$E_{corr}$ (mV / ECS)	$b_c$ (mV /dec)	$I_{corr}$ ( $\mu A / cm^2$ )	P ( %)
Blanc	-455	218	2180	---
$10^{-6}$	-460	222	1820	16,51
$5 \times 10^{-6}$	-456	143	690	68,34
$10^{-5}$	-450	141	490	77,52
$5 \times 10^{-5}$	-430	120	190	91,28
$10^{-4}$	-448	110	160	92,66
$5 \times 10^{-4}$	-427	120	64	96,72
$10^{-3}$	-434	122	62	97,16
$5 \times 10^{-3}$	-380	139	23	98,94

Nous remarquons d'après la figure II. 3 et le Tableau II. 3 qu'en présence de l'inhibiteur :

- Les valeurs du potentiel de corrosion varient irrégulièrement autour du potentiel de corrosion d'acier en présence d'acide seul. Cette observation montre clairement que le MMI peut être classé comme inhibiteur de corrosion mixte ayant une tendance anodique.
- Les valeurs des pentes de Tafel cathodiques varient dans l'intervalle 110-220 mV/décade. Ceci indique que la présence de l'inhibiteur agit sur le mécanisme de la réaction de réduction de  $H^+$  à la surface de l'acier XC38. Un comportement de ce type a été également observé dans de nombreux travaux. Nous pouvons citer, à titre d'exemple le comportement de l'acier doux dans l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique en présence 3,5-bis(4-methylthiophenyl)-4H-1,2,4-triazole [31].
- L'addition du MMI au milieu corrosif conduit à une diminution des densités de courant cathodique d'autant plus prononcée que la concentration en inhibiteur augmente.
- Dans le domaine anodique, la présence du MMI en milieu  $H_2SO_4$  0,5 M se traduit également par une diminution des densités de courant anodique. De plus, nous

constatons d'après la figure III. 3 et pour les hautes concentrations de MMI, la présence de deux portions linéaires. 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  $E_u$  [32] (appelé  $E_d$  par autres chercheurs [33]) est dépassé, la densité de courant anodique croît rapidement et l'acier se dissout avec une pente égale à  $b_{a2}$  dans la région des surtensions élevées. Ce comportement a été largement analysé dans le cas du fer dans des solutions de HCl [32, 34-36]. La croissance rapide du courant anodique, après le potentiel  $E_u$ , est attribuée à la désorption des molécules du MMI adsorbées à la surface du métal. Ceci indique clairement que le mode d'inhibition du MMI 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 d'inhibiteur adsorbé à la surface de l'électrode [37].

- L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration et atteint approximativement 98,94% à  $5 \times 10^{-3}$  M.

### III. 2. 2. 3. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La figure III. 4 représente les diagrammes de Nyquist de l'acier dans une solution  $H_2SO_4$  0,5M non désaérée en absence et en présence de l'inhibiteur MMI.

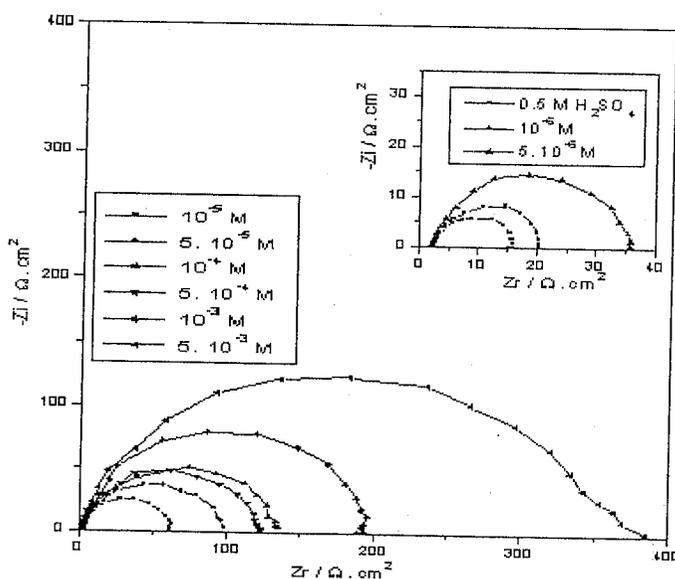


Figure III. 4. Spectres d'impédance de l'acier XC38 dans  $H_2SO_4$  0,5 M sans et avec addition du MMI à différentes concentrations à  $T = 25^\circ C$ .

Nous remarquons, pour toutes les concentrations, la présence d'une seule boucle capacitive correspondante à la résistance de transfert de charge ( $R_t$ ). A partir de ces diagrammes réalisés aux potentiels d'abandon, nous avons pu accéder aux valeurs de la résistance de transfert de charge  $R_t$  et de la capacité de la double couche  $C_{dl}$  et par conséquent à l'efficacité inhibitrice du MMI dans les conditions opératoires considérées.

Les valeurs de la résistance de transfert de charge sont calculées à partir de la différence d'impédance aux hautes et basses fréquences sur l'axe des réels, tel que suggéré par Haruyama et Tsuru [38]. La capacité de la double couche  $C_{dl}$  est déterminée à partir de l'impédance de l'élément à phase constante (CPE) comme cela a été détaillé au chapitre II.

L'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier est calculée à partir de la résistance de transfert de charge selon la relation:

$$P (\%) = \left( 1 - \frac{R_t}{R'_t} \right) \times 100 \quad (\text{III. 4})$$

où  $R'_t$  et  $R_t$  représentent respectivement les valeurs de la résistance de transfert de charge en présence et en absence de l'inhibiteur.

Tableau III. 4. Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice pour différentes concentrations de MMI pour la corrosion de l'acier XC38 dans  $H_2SO_4$  0,5 M à  $T = 25^\circ C$ .

Conc. (M)	$R_t$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$Q$ ( $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^n$ )	$n$	$C_{dl}$ ( $\mu\text{F cm}^{-2}$ )	P (%)
blanc	14,61	$60 \times 10^{-5}$	0,84	243	---
$10^{-6}$	18,28	$46 \times 10^{-5}$	0,87	225	20,16
$5 \times 10^{-6}$	33,27	$34 \times 10^{-5}$	0,88	184	56,12
$10^{-5}$	60,90	$22 \times 10^{-5}$	0,88	126	76,00
$5 \times 10^{-5}$	92,46	$15 \times 10^{-5}$	0,86	77	84,20
$10^{-4}$	131,60	$14 \times 10^{-5}$	0,86	72	88,90
$5 \times 10^{-4}$	133,90	$7 \times 10^{-5}$	0,85	75	89,09
$10^{-3}$	198,30	$10 \times 10^{-5}$	0,86	65	92,63
$5 \times 10^{-3}$	385	$6 \times 10^{-5}$	0,87	37	96,04

Les paramètres relatifs aux mesures des impédances électrochimiques de l'acier en milieu  $H_2SO_4$  0,5M avec et sans MMI sont regroupés dans le tableau III. 4 à partir duquel nous pouvons faire les remarques suivantes :

- La résistance de transfert de charge augmente avec la concentration de l'inhibiteur tandis que la capacité de la double couche diminue au fur et à mesure que la quantité du MMI croît. La diminution de  $C_{dl}$  est due à l'adsorption de l'inhibiteur à la surface de l'acier qui a pour effet de réduire la constante diélectrique du milieu,  $\epsilon$ , et/ou d'augmenter l'épaisseur de la double couche électrique  $d$  ( $C_{dl} = \frac{\epsilon\epsilon_0}{d}$ ).
- L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de l'inhibiteur pour atteindre une valeur maximale de 96,04 % à  $5 \times 10^{-3}$  M. Ce résultat est en bon accord avec ceux trouvés par les mesures gravimétriques et des courbes de polarisation.

Le circuit équivalent qui nous a permis de faire une bonne description des spectres d'impédance obtenus est donné dans la figure III. 5 qui représente un élément à phase constante (CPE) en parallèle avec une résistance correspondante à une résistance de transfert de charge ( $R_t$ ), l'ensemble est en série avec une autre résistance de faible valeur correspondante à la résistance d'électrolyte ( $R_s$ ).

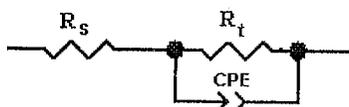


Figure III. 5. Le circuit équivalent correspondant aux spectres d'impédance

Notons ici, qu'un très bon « fittage » a été obtenu en utilisant ce circuit et ceci pour tous les résultats expérimentaux.

A titre d'exemple, les figures III. 6 et III. 7 montrent les spectres d'impédance, dans respectivement le plan de Nyquist et celui de Bode, de l'acier XC38 dans  $H_2SO_4$  0,5 M avec addition de  $5 \times 10^{-4}$  M et  $10^{-3}$  M en MMI à  $T = 25^\circ C$  ainsi que les courbes de « fittage » correspondantes.

De plus, d'après la figure III. 7 (a et b) représentant le spectre d'impédance dans le plan de Bode nous remarquons l'existence d'une seule constante de temps

illustrée par l'apparition d'un seul maximum et d'une seule droite dans le domaine de fréquence intermédiaire.

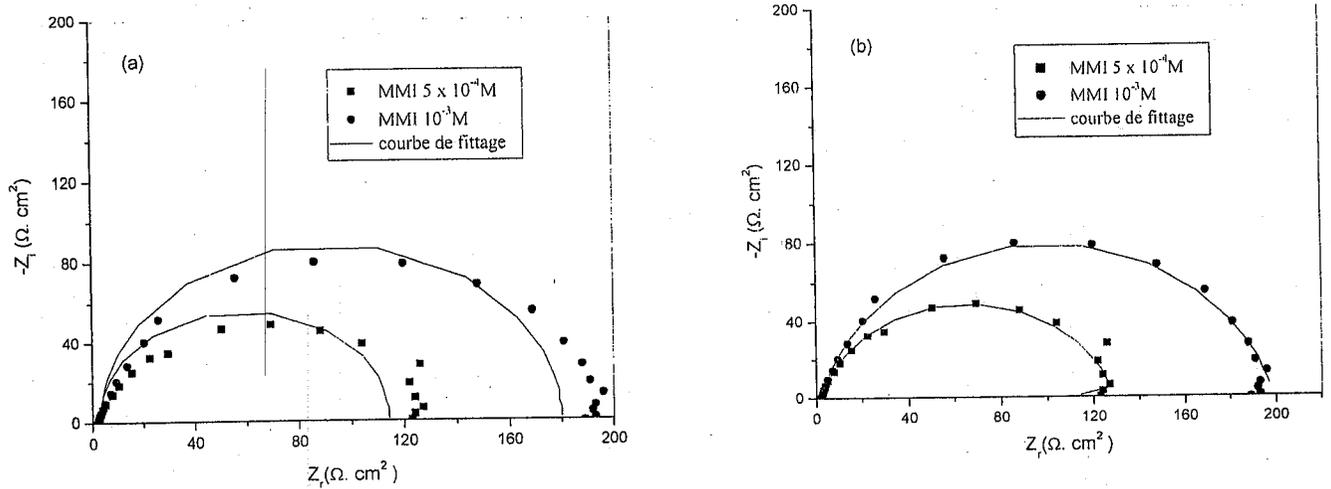


Fig. III. 6. Spectres d'impédance de l'acier XC38 dans  $H_2SO_4$  0,5 M avec addition de  $5 \times 10^{-4} M$  et  $10^{-3} M$  en MMI à  $T = 25^\circ C$  : (a) fittage simple, (b) fittage par CPE.

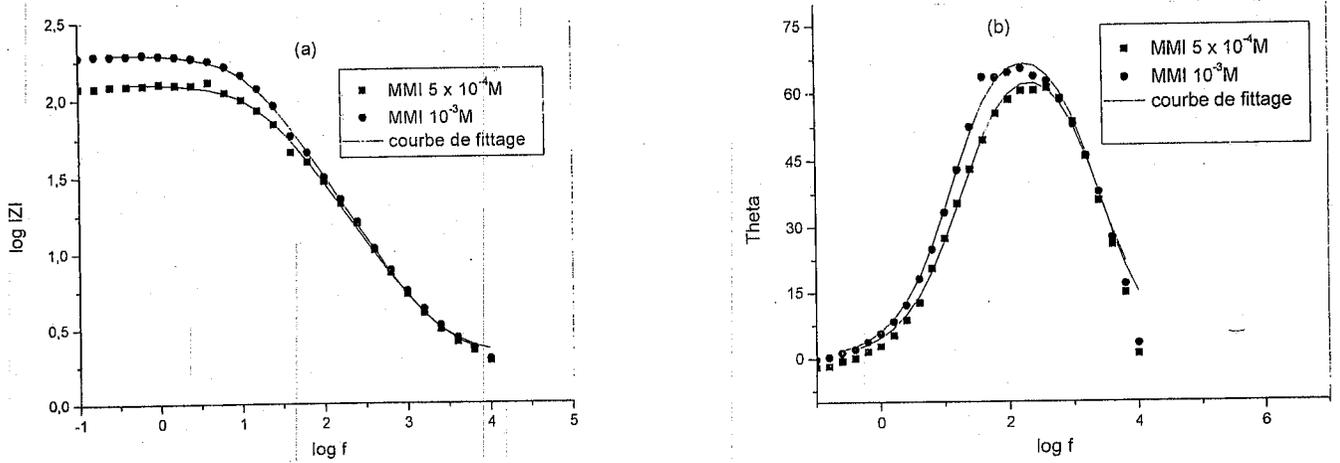


Fig. III. 7. Spectre d'impédance de Bode de l'acier XC38 dans  $H_2SO_4$  0,5 M avec addition de  $5 \times 10^{-4} M$  et  $10^{-3} M$  en MMI à  $T = 25^\circ C$

Enfin, à l'issue des résultats obtenus par gravimétrie, par impédancemétrie et par courbes de polarisation nous remarquons que les efficacités inhibitrices obtenues par les trois méthodes sont en bon accord (figure III. 8).

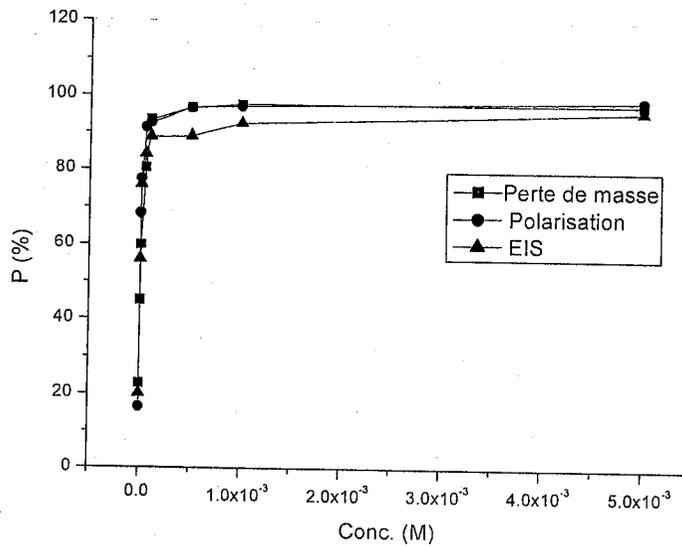


Figure III. 8 : Variation de l'efficacité inhibitrice du MMI en fonction de sa concentration dans  $H_2SO_4$  0,5 M obtenu par les trois méthodes d'études.

### II. 2. 3. Influence du temps d'immersion

De nombreux travaux [39,40] ont montré que les mesures d'impédance électrochimique sont susceptibles de révéler les étapes élémentaires impliquées dans les processus globaux de corrosion et / ou de protection.

Des travaux antérieurs menés au laboratoire [41-42] concernant l'étude du mécanisme d'inhibition par des mesures d'impédance électrochimique semblent prouver que cette technique est particulièrement adaptée à la détermination du mode d'action des inhibiteurs, et à l'évaluation des caractéristiques diélectriques du film formé et permet de suivre leur évolution en fonction de nombreux paramètres. Elle permet aussi d'explicitier les processus chimiques ou électrochimiques se développant à travers les films formés. En plus, le tracé des spectres d'impédance à différents temps d'immersion dans le milieu agressif sans et en présence d'inhibiteur permet d'avoir des notions importantes sur la stabilité du film ainsi formé lors du phénomène de l'inhibition. Dans notre cas, à partir des diagrammes d'impédance réalisés au potentiel de corrosion  $E_{corr}$ , nous avons pu accéder à  $R_t$  et à  $C_{dl}$  dans les conditions opératoires utilisées à différents temps d'immersion, en se servant des formules déjà présentées. La figure III. 9 (a et b) représente les différentes boucles obtenues en fonction du temps d'immersion dans la solution en absence et en présence de l'inhibiteur sous investigation à sa concentration optimale.

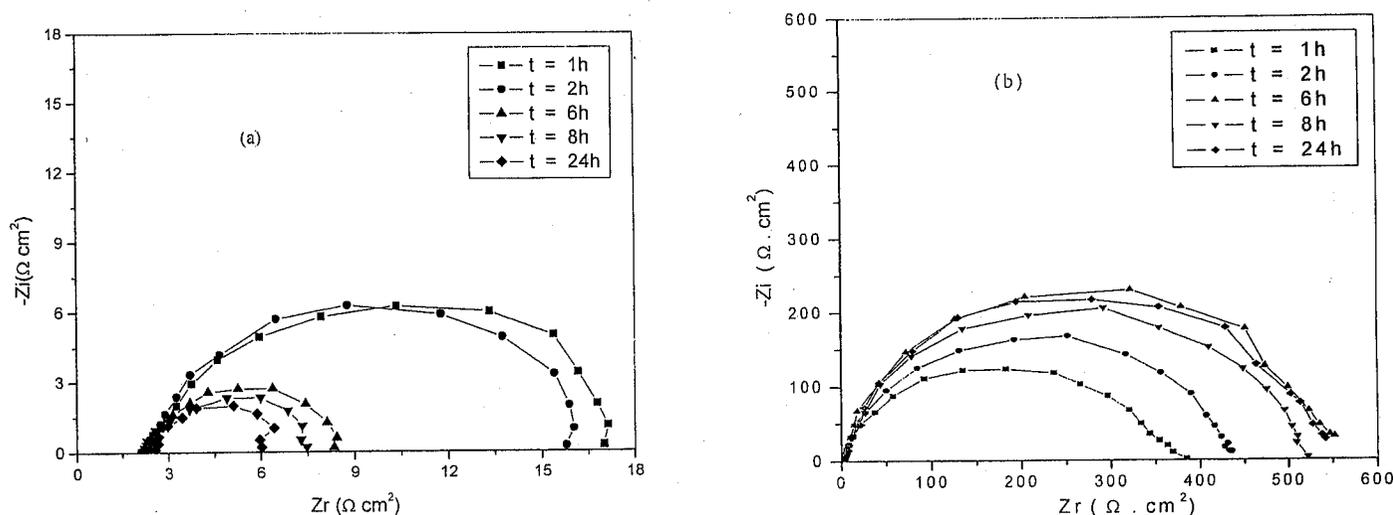


Figure III. 9 Digrammes de Nyquist à différents temps d'immersion pour l'acier XC38 dans : (a) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M seul, (b) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M + MMI à 5x10<sup>-3</sup> M T = 25 ° C

Nous constatons que la capacité de la double couche diminue et se stabilise après une durée de 6 heures. Les valeurs de la résistance de transfert de charge ( $R_t$ ) et de la capacité de la double couche ( $C_{dl}$ ) sont données dans le tableau III. 5. Le changement de  $C_{dl}$  est vraisemblablement dû au remplacement des molécules d'eau (molécules du solvant) par les anions de l'acide et l'adsorption des molécules organiques sur la surface métallique, d'où la formation d'un film stable diminuant ainsi la vitesse des réactions de dissolution [43].

Tableau III. 5. Paramètres électrochimiques pour différents temps d'immersion pour l'acier XC38 dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M seul et en présence du MMI à 5 x 10<sup>-3</sup> M pour T = 25 ° C

Temps (heures)	$R_t$ (Ω cm <sup>2</sup> )		$C_{dl}$ (μF cm <sup>-2</sup> )	
	Acide seul	Acide + MMI	Acide seul	Acide + MMI
1	14,61	385	239	48
2	13,78	440	270	31
6	6,02	525	460	30
8	5,32	540	1202	30
24	3,50	550	1078	37

Ainsi, les variations de la résistance de transfert de charge ( $R_t$ ) et les taux d'inhibition calculés à partir de cette dernière en fonction du temps d'immersion de l'acier XC38 dans  $H_2SO_4$  0,5 M en présence et en absence de  $2,5 \times 10^{-3}$  M en MMI sont représentées sur les figures III. 10 et III. 11.

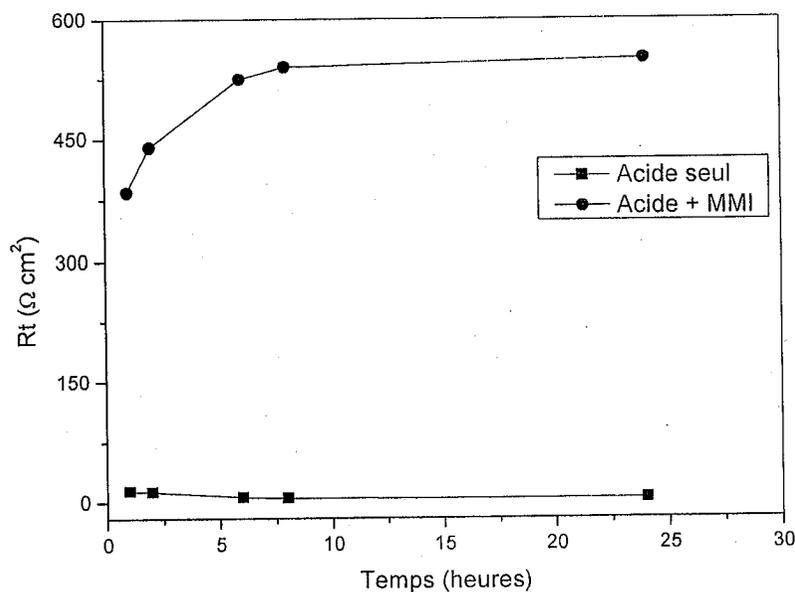


Figure III. 10 Evolution de la résistance de transfert de charge de l'acier XC38 dans  $H_2SO_4$  0,5 M en présence et en absence de  $2,5 \times 10^{-3}$  M en MMI

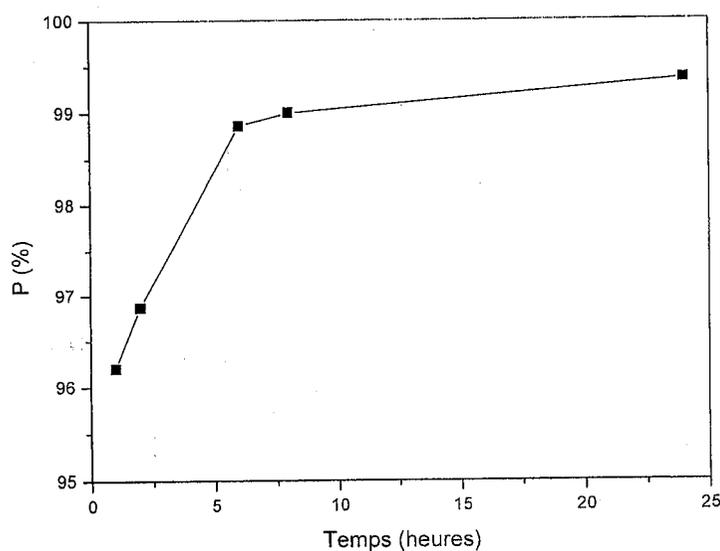


Figure III. 11 Evolution du taux d'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 dans  $H_2SO_4$  0,5 M en présence de  $2,5 \times 10^{-3}$  M en MMI en fonction du temps d'immersion

### III. 2. 4. Isothermes d'adsorption

Il est à signaler que l'inhibition de la corrosion des métaux par les composés organiques est expliquée par leur adsorption sur ces derniers. Cette dernière est sous trois formes très connues : la physisorption, l'adsorption chimique ou une adsorption mixte c'est-à-dire qu'on a une physisorption ayant tendance à une chimisorption ou l'inverse. Elle dépend de plusieurs facteurs parmi lesquels nous pouvons citer : la charge du métal, sa nature, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte. Il est généralement admis que 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 peut avoir lieu via les électrons  $\pi$  des molécules possédant des liaisons multiples ou des noyaux aromatiques comme les cas du 2-mecapto 1-methyl imidazole (MMI). Mais d'une façon générale l'adsorption se fait par l'intermédiaire des orbitales des molécules organiques ayant des électrons faiblement liés.

La vitesse de corrosion apparente de l'acier inhibé est proportionnelle au rapport de la partie de la surface couverte,  $\theta$ , et de celle non couverte  $(1-\theta)$  par l'inhibiteur.

Le taux de recouvrement  $\theta$  pour différentes concentrations\* de l'inhibiteur en milieu acide est évalué par des mesures électrochimiques en utilisant l'équation [44] :

$$\theta = \frac{C_{dl(\theta=0)} - C_{dl,\theta}}{C_{dl(\theta=0)} - C_{dl(\theta=1)}} \quad (\text{III. 5})$$

où  $C_{dl(\theta=0)}$  et  $C_{dl(\theta=1)}$  sont respectivement les capacités de double couche (par unité de surface) lorsque la surface est nue et totalement recouverte par l'inhibiteur.  $C_{dl,\theta}$  est la capacité de la double couche pour un taux de recouvrement  $\theta$  quelconque.

En supposant que l'adsorption de l'inhibiteur MMI suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir le taux de recouvrement de la surface métallique est donné par la relation :

$$\theta = \frac{KC}{KC + 1} \quad (\text{III. 6})$$

où  $K$  désigne le coefficient d'adsorption ou la constante d'équilibre du processus d'adsorption et  $C$  la concentration de l'inhibiteur.

Le réaménagement de cette équation donne :

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C \quad (\text{III. 7})$$

La figure III. 12 montre que la variation du rapport  $\frac{C}{\theta}$  en fonction de la concentration en inhibiteur est linéaire. Ceci indique que l'adsorption du MMI sur la surface de l'acier en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5M suit l'isotherme de Langmuir avec une valeur de la pente égale à 0,99. Il est connu que l'interaction entre les molécules organiques adsorbées sur les sites cathodiques ou anodique de la surface du métal et possédant des groupes ou atomes polaires joue un rôle important dans le phénomène d'adsorption. La valeur du coefficient d'adsorption obtenue en extrapolant la droite à l'axe  $\frac{C}{\theta}$  est  $K = 1,81 \times 10^5$  L/mole.

D'autre part, l'enthalpie libre d'adsorption  $\Delta G_{ads}$  peut être déterminée en utilisant l'équation suivante:

$$K = \frac{1}{55,5} \exp\left(\frac{-\Delta G_{ads}}{RT}\right) \quad (\text{III. 8})$$

La valeur de  $\Delta G_{ads}$  calculée à partir de cette dernière est égale à -39,92 kJ/mole.

Par ailleurs, plusieurs chercheurs proposent que pour les valeurs de  $\Delta G_{ads}$  supérieures à -20 kJ / mol, cette énergie correspond aux interactions entre les molécules chargées et les charges du métal (physisorption). En revanche, lorsque la valeur  $\Delta G_{ads}$  est inférieure à -40 kJ/mole, elle correspond à un transfert de charges entre les molécules d'inhibiteur et la surface du métal en formant des liaisons covalentes ou de coordination [45-47]. Dans notre cas, étant donné la grande valeur négative de  $\Delta G_{ads}$  trouvée, on peut proposer que le MMI est chimisorbé sur la surface de l'acier. En général, nous pouvons avancer que le mécanisme plausible d'inhibition de corrosion de l'acier dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  peut être déduit à partir du processus d'adsorption. Dans la solution acide, l'inhibiteur sous étude peut être adsorbé sous forme de molécule neutre par l'intermédiaire d'une chimisorption impliquant le partage des électrons libre des hétéroatomes (azote et soufre) existants dans la molécule et le métal. L'adsorption de la molécule MMI peut se produire également à partir des interactions entre les électrons  $\pi$  du noyau aromatique de la molécule et la surface du fer, tel que cela a été avancée par Soriaga [48].

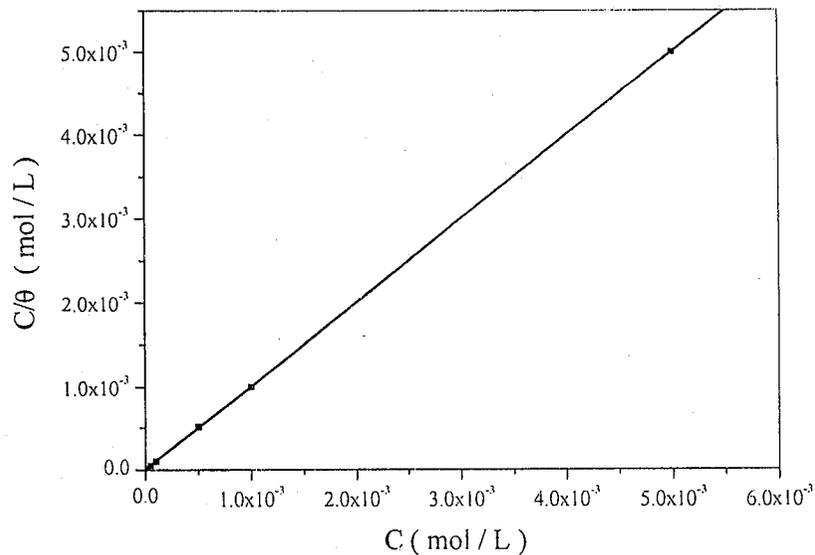


Figure III. 12. Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier XC38 dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M à différentes concentrations en MMI

### III. 2. 5. Influence de la température

La température est un facteur qui peut modifier à la fois le comportement des inhibiteurs et des substrats dans un milieu agressif donné.

Les composés organiques ou les complexes formés peuvent se dissoudre plus facilement quand la température augmente. L'augmentation de la température peut ainsi provoquer un affaiblissement de la résistance à la corrosion de l'acier [49].

Dans l'objectif d'examiner l'influence de ce paramètre sur l'efficacité inhibitrice du MMI, nous avons réalisé, dans un intervalle de température allant de 25 à 55 °C, des mesures électrochimiques stationnaires en mode potentiodynamique. Nous avons donc tracé les courbes de polarisation de l'acier sans et avec ajout de 10<sup>-3</sup> M de MMI (figures III. 13 et III. 14).

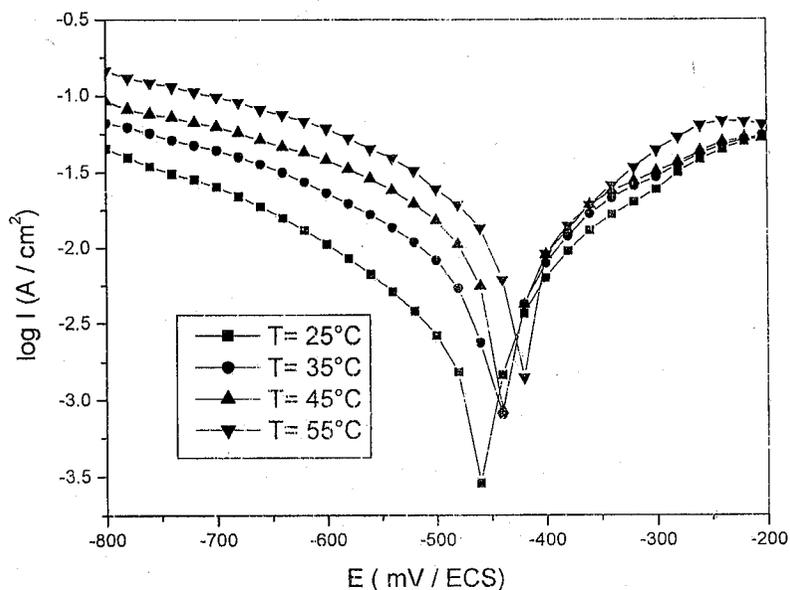


Figure III. 13. Effet de la température sur les courbes de polarisations de l'acier en milieu  $H_2SO_4$  0,5 M.

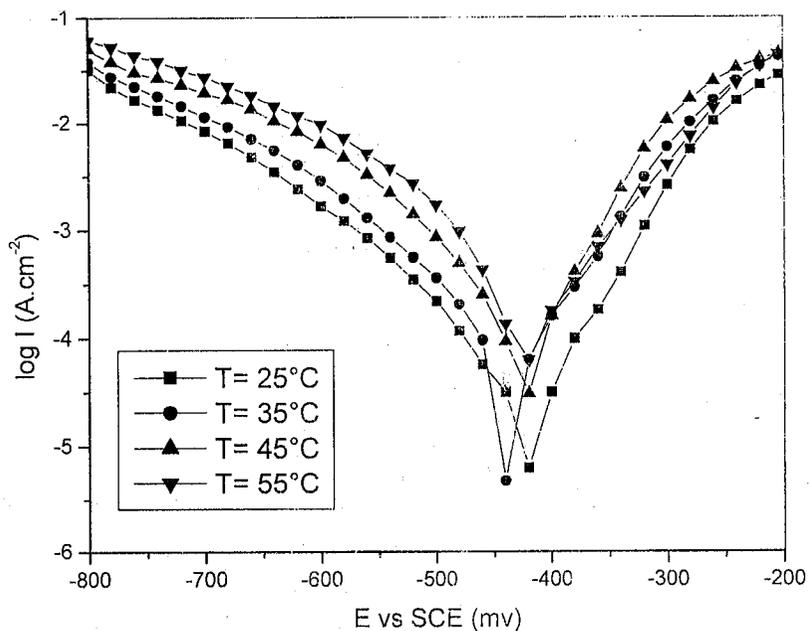


Figure III. 14. Effet de la température sur les courbes de polarisations de l'acier en milieu  $H_2SO_4$  0,5M en présence du MMI  $5 \times 10^{-4}$  M.

Les valeurs électrochimiques ainsi que celles de P% associées à ces mesures sont rassemblées dans le tableau III. 6.

Tableau III. 6. Influence de la température sur les paramètres électrochimiques et le taux d'inhibition de l'acier XC38 immergé dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M à différentes concentrations de MMI

Conc. (mol / L)	T ( ° C)	E <sub>corr</sub> (mV / SCE)	I <sub>corr</sub> (mA /cm <sup>2</sup> )	b <sub>c</sub> ( mV/dec)	P ( %)
Blanc	25	-455	2,18	218	---
	35	-445	6,45	278	---
	45	-443	11,75	322	---
	55	-425	22,5	416	---
5 x 10 <sup>-6</sup>	25	-456	0,69	143	68,34
	35	-447	1,12	161	82,64
	45	-436	3,47	208	70,47
	55	-445	7,41	263	63,85
5 x 10 <sup>-5</sup>	25	-430	0,19	120	91,28
	35	-430	0,30	130	95,35
	45	-435	1,25	169	89,36
	55	-435	2,40	192	88,29
5 x 10 <sup>-4</sup>	25	-427	0,064	122	97,06
	35	-440	0,16	132	97,52
	45	-426	0,51	154	95,66
	55	-432	0,79	159	96,14
10 <sup>-3</sup>	25	-434	0,062	122	97,16
	35	-440	0,14	139	97,83
	45	-450	0,37	139	95,66
	55	-430	0,64	152	96,87

Nous observons que :

- La température agit sur le mécanisme de réduction des ions H<sup>+</sup> seulement pour l'acide seul et les faibles concentrations de MMI. Notons que la relation  $b_c = \frac{2,303RT}{(1-\alpha)nF}$  montre clairement que b<sub>c</sub> dépend de la température. Cependant deux cas de figures peuvent avoir lieu : soit cette variation est petite, donc la réduction de H<sup>+</sup> à la surface de l'acier se fait selon le même mécanisme dans

tout le domaine de température, soit la variation est importante et la température agit sur le mécanisme de la réduction des ions  $H^+$ .

- L'augmentation de la température provoque un accroissement de la densité de courant de corrosion aussi bien en absence qu'en présence du MMI.
- Le potentiel de corrosion se déplace vers les valeurs positives en absence de l'inhibiteur et vers les valeurs négatives en sa présence.
- L'efficacité inhibitrice est globalement quasi-indépendante de la température, avec toutefois une légère augmentation à 35 °C. Notons que pour les faibles concentrations, la température semble avoir un effet sur les taux d'inhibition. Ceci est mieux illustré par la figure III. 15. qui représente la variation du taux d'inhibition en fonction de la température pour les différentes concentrations en MMI.

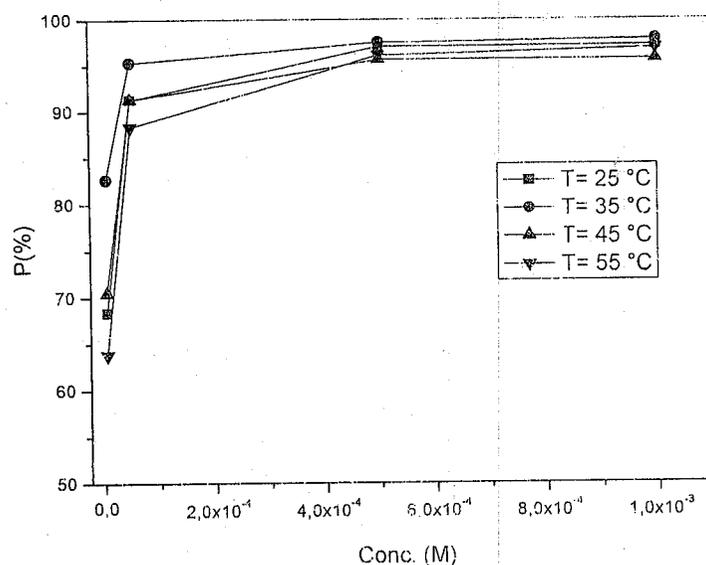


Figure III. 15. Evolution du taux d'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 par le MMI à différentes concentrations en fonction de la température dans  $H_2SO_4$  0,5M.

Enfin et dans le but de déterminer l'énergie d'activation du processus de corrosion, des mesures électrochimiques ont été réalisées, à différentes températures, en absence et en présence du MMI. L'énergie d'activation a été déterminée en utilisant les valeurs de  $I_{corr}$  tirées à partir des courbes de polarisation tracées à différentes températures. Dans ce cas la loi d'Arrhénius s'écrit [50] :

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

L'enthalpie d'activation est obtenue à partir de la relation [51] :

$$\Delta H_a^0 = E_a - RT \quad (\text{III. 10})$$

La figure III. 16 présente la variation du logarithme naturel de la densité du courant de corrosion, de l'acier XC38 dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> seul et en présence du MMI à différentes concentrations, en fonction de l'inverse de la température absolue. Nous remarquons que cette variation est linéaire, ce qui nous a permis de calculer les énergies d'activation apparente, les facteurs pré-exponentiels et les enthalpies de dissolution en absence et en présence du MMI.

Les grandeurs thermodynamiques relatives à cet inhibiteur déterminées, à partir de la figure III. 16 et en se servant des relations (III. 9) et (III. 10), sont donnés dans le tableau III. 7.

Au vu des résultats du tableau III.7 nous remarquons que les valeurs de l'énergie d'activation et du facteur pré-exponentiel en présence de l'inhibiteur à diverses concentrations sont supérieures à celles correspondantes à H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> seul.

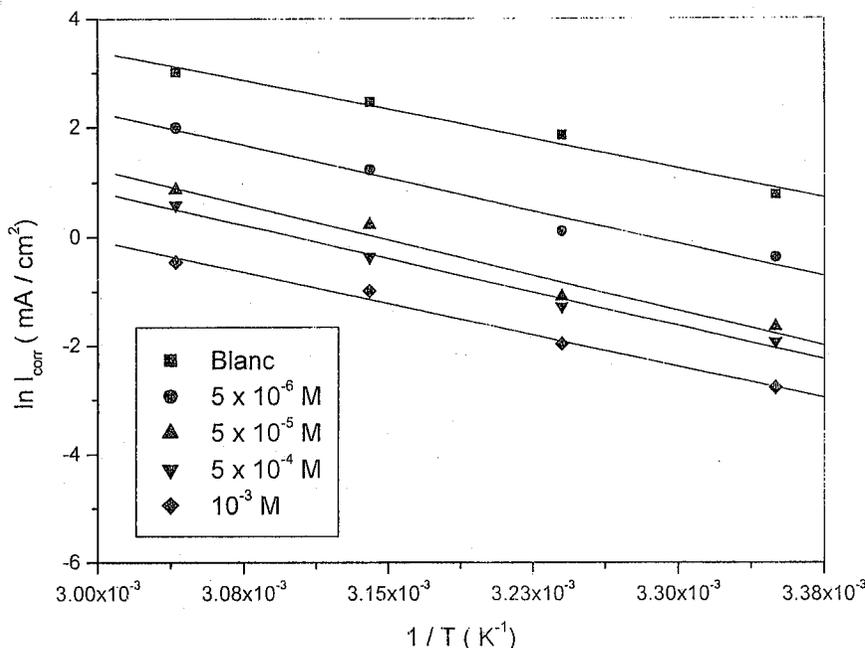


Figure III. 16. Effet de la température sur la vitesse de corrosion de l'acier XC38 dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M en absence et en présence du MMI à différentes concentrations.

Tableau III. 7 Valeurs de  $E_a$ , facteur pré-exponentiel et  $\Delta H^\circ_a$  de la dissolution d'acier XC38 dans  $H_2SO_4$  0,5 M en absence et en présence du MMI

Conc. (M)	$E_a$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	Facteur Pré-exponentiel (mA.cm <sup>2</sup> )	$\Delta H^\circ_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
Blanc	59,86	$5,95 \times 10^{10}$	58,20
$5 \times 10^{-6}$	66,26	$2,36 \times 10^{11}$	63,86
$5 \times 10^{-5}$	71,87	$6,37 \times 10^{11}$	70,05
$5 \times 10^{-4}$	68,51	$1,26 \times 10^{11}$	67,55
$10^{-3}$	64,35	$1,14 \times 10^{11}$	62,34

### III. 3. Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 dans $HClO_4$ 1 M

#### III. 3. 1. Conditions expérimentales

Les mêmes techniques que celles décrites précédemment ont été utilisées pour déterminer le pouvoir inhibiteur du MMI vis-à-vis de la corrosion de l'acier XC38 dans  $HClO_4$  1M.

#### III. 3. 2. Résultats et discussions

##### III. 3. 2. 1. Etude gravimétrique

Le tableau III. 8 regroupe les valeurs de la vitesse de corrosion de l'acier XC38 et de l'efficacité inhibitrice obtenues par gravimétrie pour différentes concentrations du MMI après 1 h d'immersion à une température de 30 ° C à l'air atmosphérique dans  $HClO_4$  1M.

Le tableau montre que le MMI inhibe la corrosion de l'acier XC38 dans  $HClO_4$  1M et que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur pour atteindre une valeur maximale de 90,35 % à  $2,5 \times 10^{-3}$  M en MMI.

Tableau III. 8. Efficacité inhibitrice et vitesse de corrosion de l'acier XC38 contenant le MMI à différentes concentrations dans HClO<sub>4</sub> 1M obtenue par gravimétrie.

Conc. (mol /L)	W <sub>corr</sub> (mg / cm <sup>2</sup> . h)	P (%)
Blanc	2,57	---
7,5 x 10 <sup>-5</sup>	0,87	66,15
10 <sup>-4</sup>	0,67	73,73
2,5 x 10 <sup>-4</sup>	0,62	75,68
5 x 10 <sup>-4</sup>	0,53	79,34
7,5 x 10 <sup>-4</sup>	0,47	81,71
10 <sup>-3</sup>	0,38	85,10
2,5 x 10 <sup>-3</sup>	0,25	90,35

### III. 3. 2. 2. Mesures électrochimiques

Les courbes de polarisation de l'acier XC38 en milieu HClO<sub>4</sub> 1M à différentes concentrations en MMI sont déterminées à la température 30 ° C et sont présentées sur la figure III. 17.

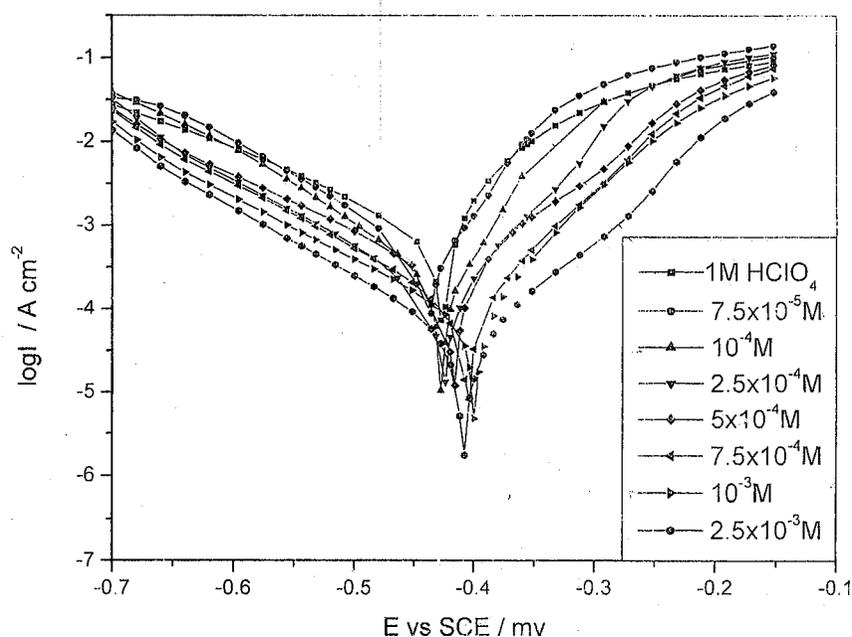


Figure III. 17. Courbes de polarisation de l'acier XC38 dans HClO<sub>4</sub> 1M contenant le MMI à différentes concentrations et à 30 ° C.

Le tableau III. 9. rassemble les valeurs associées aux paramètres électrochimiques déterminés à partir de ces courbes ainsi que l'efficacité inhibitrice de corrosion.

Tableau III. 9. Paramètres électrochimiques de l'acier XC38 dans HClO<sub>4</sub> 1 M sans et avec addition du MMI à différentes concentrations et à 30 ° C.

Conc. (mol / L)	E <sub>corr</sub> (mV / ECS)	b <sub>c</sub> (mV / dec)	I <sub>corr</sub> (μA / cm <sup>2</sup> )	P (%)
Blanc	-427	161	1005	---
7,5 x 10 <sup>-5</sup>	-430	130	398	60,40
10 <sup>-4</sup>	-427	130	282	71,94
2,5 x 10 <sup>-4</sup>	-425	130	245	75,62
5 x 10 <sup>-4</sup>	-415	154	190	81,10
7,5 x 10 <sup>-4</sup>	-405	136	120	88,06
10 <sup>-3</sup>	-400	136	87	91,37
2,5 x 10 <sup>-3</sup>	-400	130	45	95,52

Ces données expérimentales nous permettent de faire quelques remarques :

- ✓ Les courbes de polarisation cathodique se présentent sous forme de droites quasi-parallèles indiquant que la réaction de réduction de H<sup>+</sup> à la surface de l'acier se fait selon un mécanisme d'activation pure et que contrairement au cas de l'acide sulfurique, la présence d'inhibiteur n'agit pas sur le mécanisme de réduction des ions H<sup>+</sup>. En plus, on remarque clairement que les densités du courant cathodique diminuent avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur.
- ✓ Les courbes de polarisation anodique de l'acier XC38 dans HClO<sub>4</sub> 1M à différentes concentrations en MMI montrent l'influence de l'inhibiteur dans un vaste domaine de potentiel et qu'il y a un phénomène de désorption à partir d'un certain potentiel. Ce phénomène observé est généralement associé à la formation d'une courbe bidimensionnelle de l'inhibiteur adsorbé à la surface de l'électrode [37, 52].
- ✓ L'addition du MMI fait varier très légèrement les valeurs de E<sub>corr</sub> et de b<sub>c</sub>. Ce résultat suggère que le MMI est un inhibiteur mixte ayant une légère tendance anodique et qu'il s'adsorbe à la surface du métal par un blocage simple des sites actifs.

- ✓ L'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur et atteint une valeur maximale égale à 95,52 % pour une concentration égale à  $5 \times 10^{-3}$  M en MMI.

### III. 3. 2. 3. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La figure III. 18 représente les diagrammes de Nyquist de l'acier dans  $\text{HClO}_4$  non désaéré en absence et en présence de l'inhibiteur MMI dans une gamme de fréquences allant de 10kHz à 40mHz.

Nous remarquons qu'une seule boucle capacitive correspondante à la résistance de transfert de charge a été établie pour toutes les concentrations. Ainsi nous avons pu accéder aux valeurs de la résistance de transfert de charge ( $R_t$ ) et de la capacité de la double couche ( $C_{dl}$ ) et par conséquent à l'efficacité inhibitrice d'inhibiteur sous investigation dans les conditions opératoires à partir de ces diagrammes réalisés aux potentiels d'abandon.

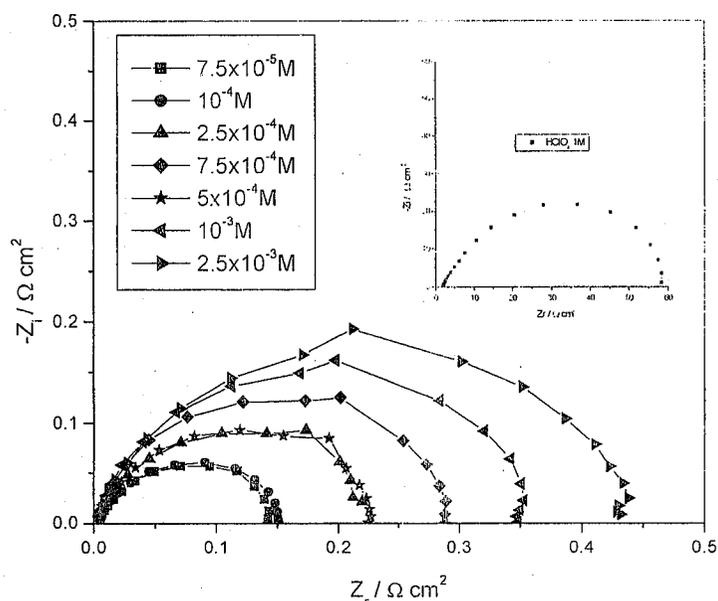


Figure III. 18. Spectres d'impédance de l'acier XC38 dans  $\text{HClO}_4$  1 M sans et avec addition du MMI à différentes concentrations à  $T = 30^\circ \text{C}$

Les valeurs de la résistance de transfert de charge sont calculées à partir de la même formule déjà décrite dans le cas précédent. L'efficacité inhibitrice de corrosion

de l'acier est calculée à partir de la résistance de transfert de charge selon la relation (III. 4) :

Les paramètres relatifs aux mesures des impédances électrochimiques de l'acier en milieu  $\text{HClO}_4$  1 M avec et sans inhibiteur sont regroupés dans le tableau III. 10.

Tableau III. 10. Paramètres d'impédance et efficacité inhibitrice relatifs à la corrosion de l'acier XC38 dans  $\text{HClO}_4$  1 M à différentes concentrations de MMI et à  $T = 30^\circ \text{C}$ .

Conc. (M)	$R_t$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$Q$ ( $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^n$ )	$n$	$C_{dl}$ ( $\mu\text{F cm}^{-2}$ )	P (%)
Blanc	58,20	$58 \times 10^{-5}$	0,76	202	---
$7,5 \times 10^{-5}$	144	$34 \times 10^{-5}$	0,79	154	59,58
$10^{-4}$	151	$22 \times 10^{-5}$	0,79	93	61,46
$2,5 \times 10^{-4}$	213	$18 \times 10^{-5}$	0,80	82	72,67
$5 \times 10^{-4}$	228	$13 \times 10^{-5}$	0,82	67	74,47
$7,5 \times 10^{-4}$	290	$12 \times 10^{-5}$	0,84	64	79,93
$10^{-3}$	354	$14 \times 10^{-5}$	0,84	45	83,56
$2,5 \times 10^{-3}$	444	$10 \times 10^{-5}$	0,87	26	86,89

A la lumière des résultats obtenus, nous pouvons faire les remarques suivantes:

- ✓ La résistance de transfert de charge augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur tandis que la capacité de la double couche diminue au fur et à mesure que la quantité du MMI croît.
- ✓ La valeur de  $n$  augmente avec la concentration montrant que la surface devient de moins en moins rugueuse.
- ✓ L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de l'inhibiteur jusqu'à la valeur maximale de 86,89 % à  $5 \times 10^{-3}$  M.

Au vu de ces résultats nous pouvons avancer que les valeurs de l'efficacité inhibitrice estimées par les deux méthodes électrochimiques et par gravimétrie sont en assez bon accord.

### III. 3. 3. Influence de la température

Les interactions entre la surface du métal et la solution agressive (acide perchlorique dans notre cas) en absence et en présence de l'inhibiteur peuvent être modifiées sous l'action de la température. Dans le but d'élucider le mécanisme d'inhibition et de déterminer l'énergie d'activation, nous avons réalisé des mesures de polarisation de l'acier XC38 dans  $\text{HClO}_4$  1M en absence et en présence du MMI à différentes températures comprises entre 30 et 60 °C.

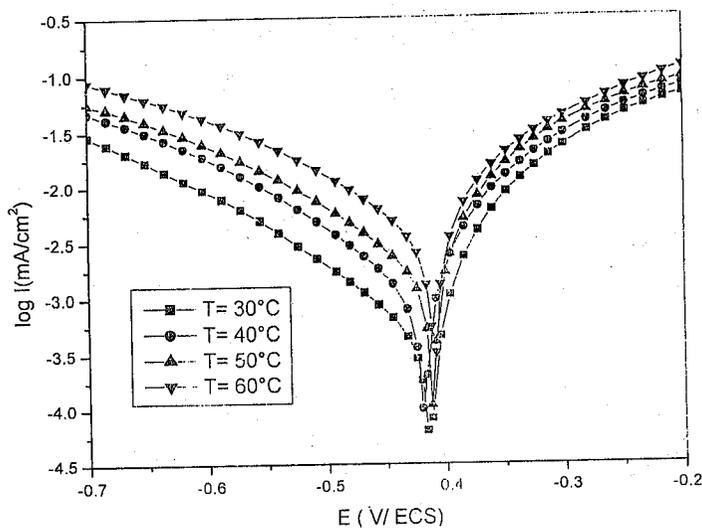


Figure III. 21. Effet de la température sur les courbes de polarisation de l'acier en milieu  $\text{HClO}_4$  1M seul.

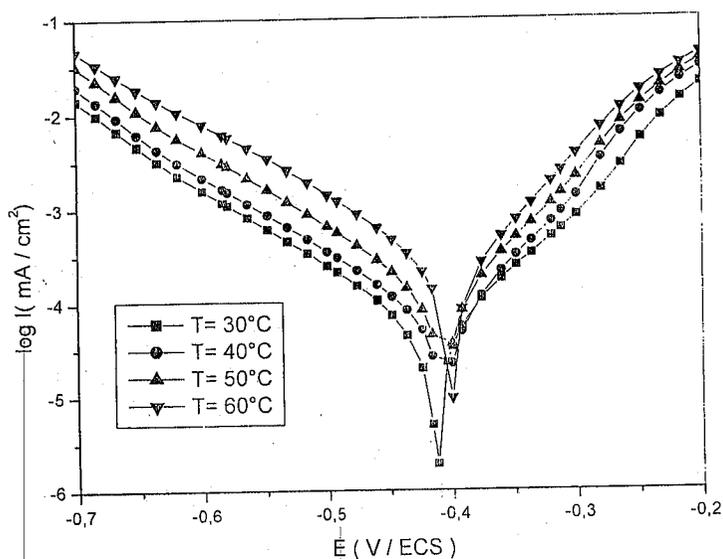


Figure III. 22. Effet de la température sur les courbes de polarisation de l'acier en milieu  $\text{HClO}_4$  1M en présence de  $2,5 \times 10^{-3}$  M en MMI

selon le même mécanisme d'activation pure dans tout le domaine de température exploré.

- L'augmentation de la température provoque un accroissement de la densité de courant de corrosion que ce soit en absence et en présence du MMI.
- Si on considère un intervalle  $\pm 10$  mV, on peut dire que le potentiel de corrosion peut être considéré comme constant en absence et en présence de l'inhibiteur sauf pour la concentration  $2,5 \times 10^{-3}$  M.
- Enfin, nous remarquons que l'efficacité inhibitrice est pratiquement indépendante de la température. Ce résultat est mis en évidence par la figure III. 23. qui représente la variation du taux d'inhibition en fonction de la température pour les différentes concentrations en MMI.

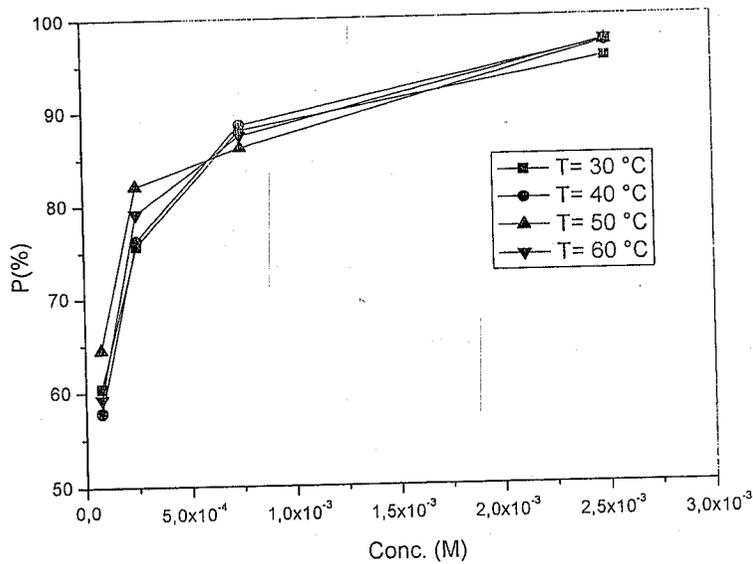


Figure III. 23. Evolution du taux d'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 par le MMI à différentes concentrations en fonction de la température dans  $\text{HClO}_4$  1M.

Les tracés de la variation du logarithme de la densité du courant en fonction de l'inverse de la température sont tous des droites dont les coefficients de corrélation sont supérieurs à 0,98. Les valeurs des pentes obtenues nous ont permis de calculer les différentes valeurs de l'énergie d'activation apparente ainsi que les valeurs d'enthalpie d'activation. L'intersection de ces droites avec l'axe de courant nous a permis d'accéder aux valeurs du facteur pré-exponentiel. La figure III. 24 illustre la variation du logarithme de la densité de courant de corrosion en fonction de l'inverse de la température absolue.

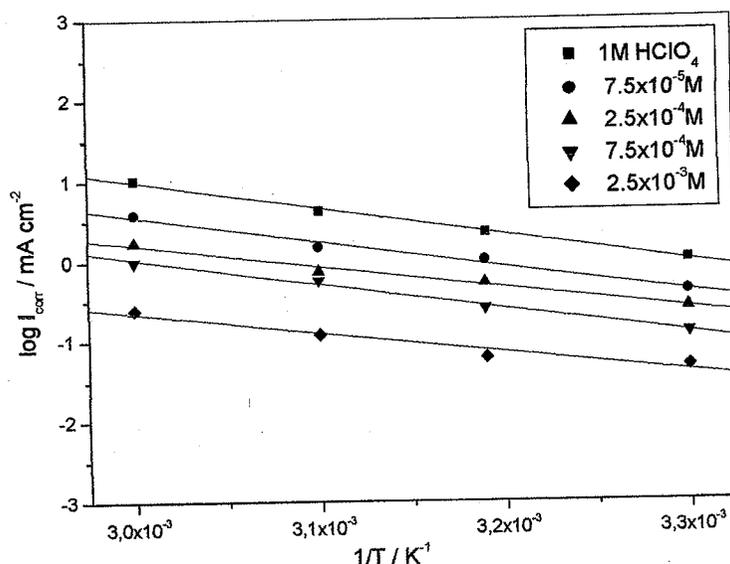


Figure III. 24. Effet de la température sur la vitesse de corrosion d'XC38 dans HClO<sub>4</sub> 1 M En absence et en présence du MMI à différentes concentrations.

Ainsi les résultats obtenus à partir des ces droites sont regroupés dans le tableau III. 13. Il est important de noter qu'en présence du MMI, l'énergie d'activation apparente est inférieure à celle dans l'acide seul, ceci peut être attribué à la chimisorption du MMI sur la surface de l'acier [53, 54]. Singh et coll [55] considèrent que l'augmentation de la température produit une augmentation de la densité électronique autour des centres d'adsorption, ce qui explique donc la meilleure efficacité inhibitrice.

Tableau III. 13. Valeurs de E<sub>a</sub>, facteur A et ΔH<sub>a</sub><sup>0</sup> de la dissolution d'acier XC38 dans HClO<sub>4</sub> 1 M en absence et en présence du MMI

Conc. (M)	E <sub>a</sub> (kJ.mol <sup>-1</sup> )	Facteur Pré-exponentiel (mA.cm <sup>2</sup> )	ΔH <sub>a</sub> <sup>0</sup> (kJ mol <sup>-1</sup> )
Blank	63.60	9.95x10 <sup>10</sup>	61.08
7.5x10 <sup>-5</sup>	59.86	9.61x10 <sup>9</sup>	57.34
2.5x10 <sup>-4</sup>	54.76	1.90x10 <sup>8</sup>	52.24
7.5x10 <sup>-4</sup>	59.16	2.90x10 <sup>9</sup>	56.64
2.5x10 <sup>-3</sup>	47.89	6.45x10 <sup>6</sup>	45.37

De plus, il s'avère d'après le tableau III. 13 que la diminution du courant de corrosion en présence de l'inhibiteur est gouvernée par la diminution du facteur pré-exponentiel.

### III. 3. 4. Isothermes d'adsorption

Les bons résultats obtenus avec le MMI, concernant l'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 en milieu acide perchlorique, sont attribués à la présence des hétéro atomes ayant des doublets non liants et à l'aromaticité du cycle. Il s'agit alors d'un phénomène de synergie intramoléculaire entre les différents atomes donneurs d'électrons [56]. La présence des paires d'électrons libres sur les atomes de soufre, d'azote et des électrons  $\pi$  du cycle facilite l'adsorption de l'inhibiteur. L'adsorption du MMI à la surface de l'acier est effectuée par l'établissement de liaisons de type «donneur- accepteur» entre les orbitales « d » insaturées de l'acier et les doublets d'électrons libres des atomes S, N et les électrons  $\pi$  des doubles liaisons.

Le taux de recouvrement  $\theta$  pour différentes concentrations de l'inhibiteur en milieu acide est évalué par les mesures des densités de courant de corrosion en utilisant l'équation :

$$\theta = 1 - \frac{I'_{\text{corr}}}{I_{\text{corr}}} \quad (\text{III. 11})$$

Les valeurs du taux de recouvrement de surface ( $\theta$ ) sont présentées graphiquement selon l'isotherme d'adsorption convenable. Les courbes  $C/\theta$  obtenues à différentes températures en fonction de la concentration d'inhibiteur ( $C$ ) donnent des droites ce qui montre que l'adsorption obéit à l'isotherme de Langmuir et que l'équation suivante est vérifiée :

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C \quad (\text{III. 12})$$

où  $K$  représente la constante d'adsorption du système étudié.

La figure III. 19 (a et b) représente les isothermes d'adsorption du MMI dans  $\text{HClO}_4$  1 M.

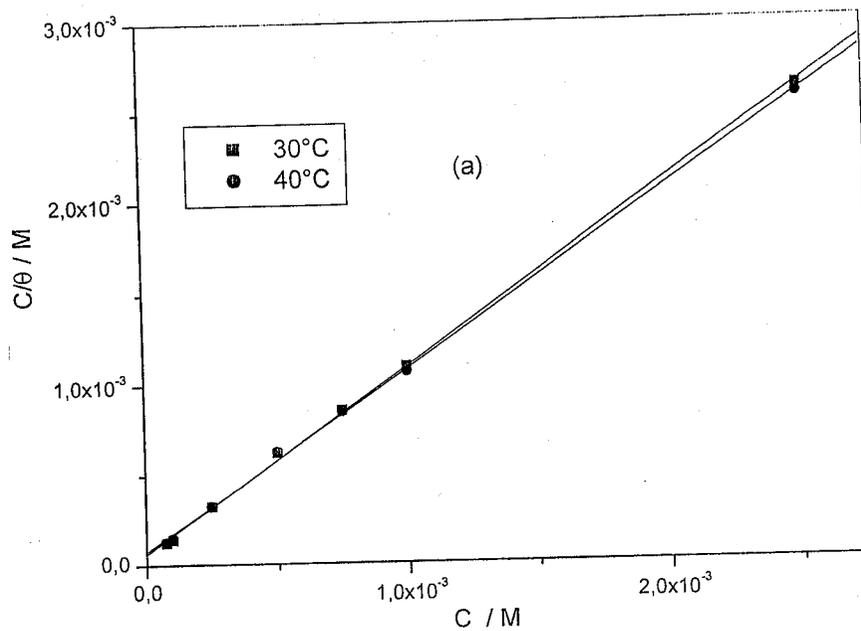


Figure III. 19 a. Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier XC38 dans  $\text{HClO}_4$  1M à différentes concentrations en MMI ( $T = 30$  et  $40^\circ\text{C}$ ).

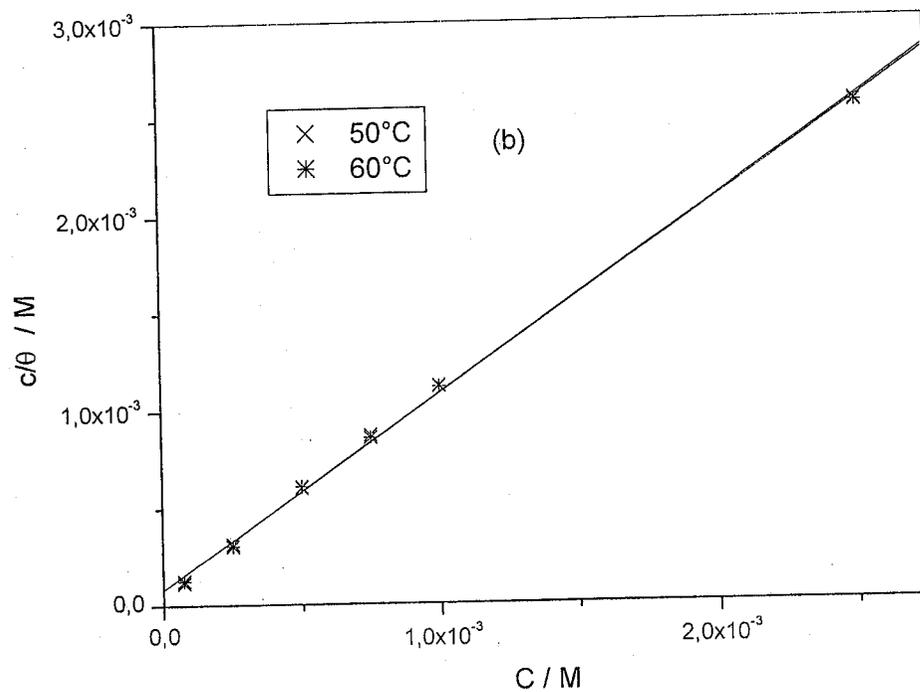


Figure III.19 b. Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier XC38 dans  $\text{HClO}_4$  1M à différentes concentrations en MMI ( $T = 50$  et  $60^\circ\text{C}$ ).

Comme il est indiqué sur cette figure les allures de  $\frac{\theta}{C}$  en fonction de  $C$  sont des droites avec des pentes égales à 1,00 pour les températures (30, 40, 50 et 60 ° C).

D'autre part, l'enthalpie libre d'adsorption  $\Delta G_{ads}^0$  et les autres paramètres thermodynamiques peuvent être déterminées en utilisant les équations:

$$K = \frac{1}{55,5} \exp\left(-\frac{\Delta G_{ads}^0}{RT}\right) \quad (\text{III. 13})$$

et 
$$\Delta G_{ads}^0 = \Delta H_{ads}^0 - T \Delta S_{ads}^0 \quad (\text{III. 14})$$

Le tracé de  $\Delta G_{ads}$  tiré à partir des différentes valeurs de  $K$  en fonction de la température  $T$  est représenté sur la figure III. 20.

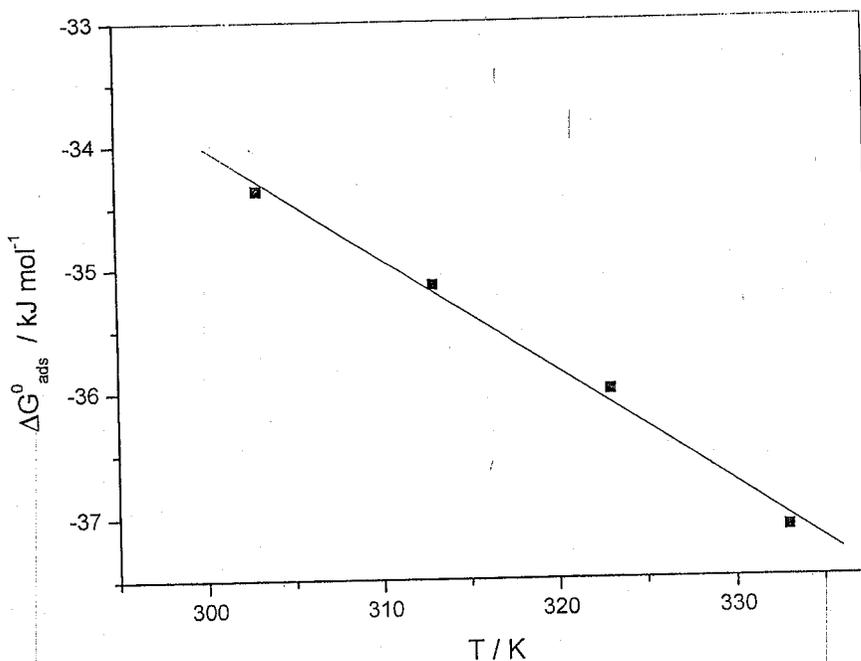


Figure III. 20. Relation entre l'enthalpie libre d'adsorption et la température du système étudié

Les valeurs des constantes  $K$  d'adsorption ainsi que les paramètres thermodynamiques d'adsorption sont rassemblées dans le tableau III. 11.

Tableau III. 11. Valeurs des constantes d'adsorption et les paramètres thermodynamiques d'adsorption du MMI vis-à-vis l'acier XC38 dans HClO<sub>4</sub> 1M.

T (° C)	K (mol <sup>-1</sup> L)	$\Delta G_{ads}^{\circ}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H_{ads}^{\circ}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S_{ads}^{\circ}$ (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )
30	1.54 x 10 <sup>4</sup>	-34.37		
40	1.32 x 10 <sup>4</sup>	-35.14	-6.87	90.5
50	1.20 x 10 <sup>4</sup>	-36.00		
60	1.19 x 10 <sup>4</sup>	-37.10		

En outre, les paramètres thermodynamiques donnent des détails importants sur le mécanisme d'adsorption. Les valeurs négatives des enthalpies libres d'adsorption montrent que le phénomène d'adsorption du MMI est spontané [56] sous les conditions expérimentales déjà décrites. Rappelons que pour  $\Delta G_{ads}$  supérieure à -20 kJ/mol, cette énergie correspond aux interactions faibles entre les molécules de l'inhibiteur et le métal (physisorption). En revanche, lorsque  $\Delta G_{ads}$  est inférieure à -40 kJ/mol, elle correspond à un transfert de charges entre les molécules d'inhibiteur et la surface du métal en formant des liaisons covalentes ou de coordination [45-46, 57-60]. D'autre part, Metikoš-Hukovic et coll. [47] attribuent l'interaction entre la thiourée et le fer ( $\Delta G_{ads} = -39$  kJ/mol) à une chimisorption. La même conclusion a été donnée par Wang et coll. [61] concernant l'interaction entre le mercaptotriazole et l'acier doux ( $\Delta G_{ads} = -32$  kJ/mol). Par ailleurs, Bayoumi et coll. [62] considèrent que l'adsorption de l'acide naphthalène sulfonique sur l'acier doux est une chimisorption pour  $\Delta G_{ads} = -28.47$  kJ/mol.

De plus, le signe négatif de  $\Delta H_{ads}$  indique que le phénomène d'adsorption des molécules d'inhibiteur sur la surface du métal est un processus exothermique. Nous remarquons aussi que  $\Delta S_{ads}$  en présence de MMI a une grande valeur positive. Cela signifie qu'il y a une augmentation de désordre qui accompagne la réaction complexe d'adsorption des molécules d'inhibiteur, venant de la solution, sur la surface du métal [61].

Par ailleurs, puisque l'enthalpie d'adsorption a une faible valeur négative et l'entropie d'adsorption une grande valeur positive, nous pouvons déduire que la force d'entraînement des molécules vers la surface du métal pendant le processus d'adsorption est plutôt gouvernée par une augmentation de l'entropie que par une diminution de l'enthalpie comme cela est souvent le cas.

### III. 3. 5. Analyse de surface par Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

L'identification des éléments présents sur la surface de l'acier est étudiée au moyen de la spectroscopie de photoélectrons X (XPS). Les spectres XPS sont enregistrés à l'aide d'un spectromètre ESCALAB 220 XL. La source de rayon X utilisé est un tube à rayon X équipé d'une cible en l'aluminium qui émet un rayonnement  $K_{\alpha}$  de 1486,6 eV. Le spectromètre est initialement calibré en énergie en utilisant les niveaux électroniques et les positions des pics suivants :  $Cu2P_{3/2}$  (932,7 eV),  $Ag3d_{5/2}$  (386,2 eV) et  $Au4f_{7/2}$  (84 eV). La calibration interne a été faite par le C1s à 285eV pour les espèces aliphatiques.

Pour vérifier la nature d'adsorption du MMI sur la surface de l'acier XC38, nous avons tracé les spectres XPS de ce dernier en présence de  $2,5 \times 10^{-3}$  M de MMI dans  $HClO_4$  1M après 24 heures d'immersion et à 30 ° C. Ces spectres ont été comparés à celui du MMI seul sur ruban adhésif.

La figure III. 25 a, b, c présentent les pics C1s, N1s et S2p mesurés sur la poudre du MMI seul sur ruban adhésif. Selon la formule structurale du MMI (figure III. 1), le spectre C1s peut être décomposé en deux pics dont les aires relatives dans le rapport 1: 3 correspondant aux deux atomes du carbone 1 et 3 (les valeurs de l'énergie de liaison d'électrons appartenant à 1  $[SC(N)_2]$  et 3  $[C-N]$  sont respectivement 287,5 eV et 286 eV). Le spectre de N1s a un profil tout à fait symétrique par rapport à la position de 400,7 eV. Ce résultat indique que les environnements chimiques des deux atomes d'azote sont identiques, ce qui nous permet de suggérer que la molécule MMI se trouve principalement sous la forme thione. Le spectre de l'électron 2p du soufre dans le MMI (S2p) contient un pic positionné à 162,2 eV. Les valeurs d'énergie des différentes liaisons sont en bon accord avec celles obtenues avec le mercaptobenzimidazole [63].

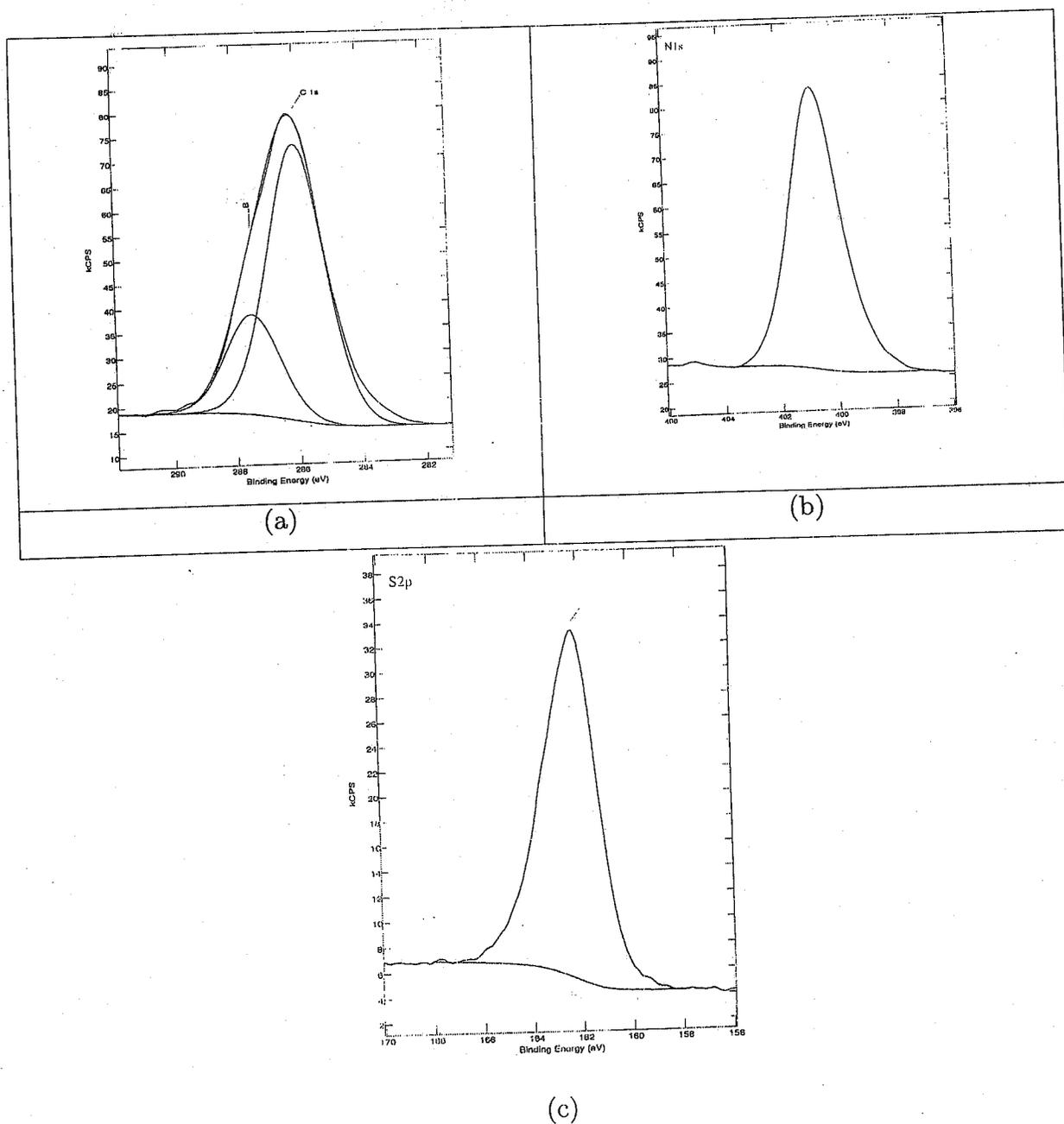


Figure III. 25. Pics du spectre XPS : (a) : C1s, (b) N1s et (c) S2p du poudre du MMI seul sur ruban adhésif.

Les rapports atomiques déterminés à partir des aires des pics sont les suivants :  $N/C = 0,4$  ;  $S/C = 0,25$  et  $N/S=1,65$ . Nous constatons qu'ils sont un peu différents des rapport calculés théoriquement ( $N/C = 0,5$  ;  $S/C = 0,25$  et  $N/S = 2$ ), ce qui indique une insuffisance d'azote.

Pour mieux obtenir les informations relatives à la surface du métal, nous avons effectué une comparaison ente les spectres XPS de l'acier XC38 avant et après immersion dans  $HClO_4$  1M en présence de  $2,5 \cdot 10^{-3}M$  de MMI à  $30^\circ C$  pendant 24 heures.

Pour l'acier avant immersion, les résultats obtenus montrent que les couches superficielles sont fortement contaminées par le carbone adventice (le rapport atomique de C/Fe est de 3,7) ; mais l'aspect négatif principal est la présence d'azote vers 400,1 eV. Dans ce cas, l'épaisseur du film d'oxyde de  $Fe^{3+}$  est très faible puisque le pic correspondant au fer à l'état métallique  $Fe^0$  (pic de  $Fe2p_{3/2}$  vers 707 eV) est très important (figure III. 25).

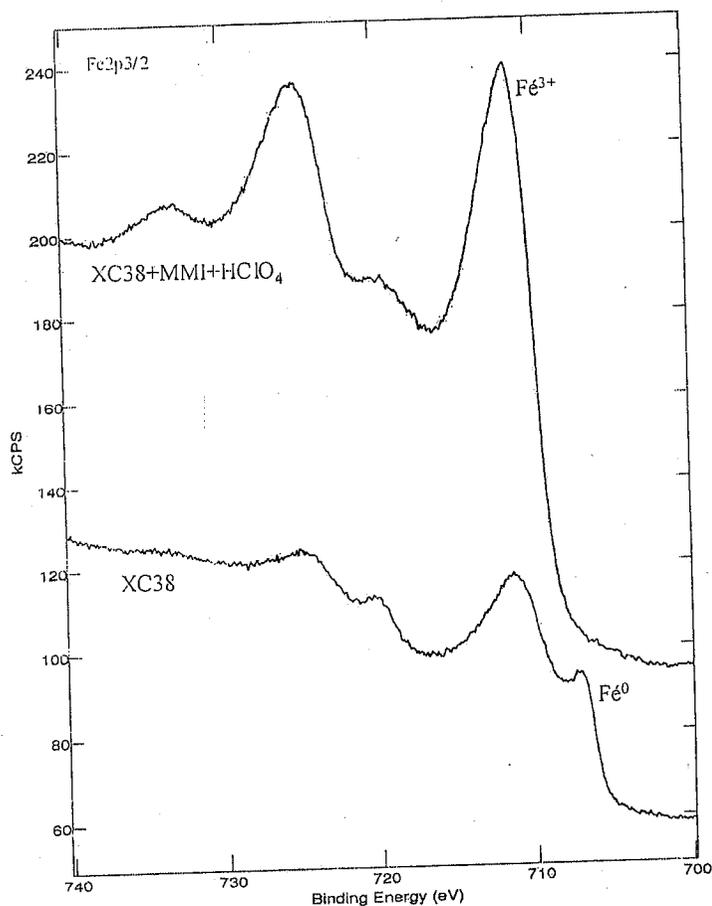


Figure III. 25. Pics du spectre XPS ( $Fe2p_{3/2}$ ) du l'acier XC38 seul et en présence MMI+  $HClO_4$  1M pour un temps d'immersion égale à 24h et à  $T = 30^\circ C$ .

Les principales conclusions tirées à partir des spectres XPS du systèmes XC38-MMI- $HClO_4$  1M sont les suivantes : d'une part la contamination de la couche superficielle par le carbone a été réduite (le rapport C/Fe passe de 3,7 jusqu'à 0.9) et d'autre part nous observons l'augmentation apparente de l'épaisseur du film d'oxyde de  $Fe^{3+}$  puisque le pic correspondant à  $Fe^0$  n'est plus observé (figure III. 25). Toutefois, nous remarquons la présence d'un pic N1s (le rapport de N/S égale à 2,85 est supérieure à celui du pic N1s de la poudre de MMI qui est 1,65) dans la même

position que celle de pic N1s de l'acier avant immersion. Ce résultat montre que la surface reste toujours contaminée par l'azote adventice et que le processus d'immersion dans du MMI n'a pas eu un grand effet sur cette contamination. Néanmoins la présence du MMI dans la couche du film est caractérisée par le pic S2p à une énergie de liaison égale à 162 eV situé dans la même position observée pour le MMI seul, ce qui indique que le soufre n'est pas impliqué dans la formation du composé de coordination avec le Fer. Par conséquent, la complexation de  $Fe^{3+}$  se produit probablement via les atomes d'azote.

### III. 3 Conclusion

L'influence de l'addition du 2-mercapto1-méthylimidazole sur la corrosion de l'acier XC38 a été étudiée par les méthodes gravimétriques et électrochimiques. Nous pouvons conclure que :

- Le pouvoir inhibiteur est moins important dans le cas du  $HClO_4$  1M par rapport au  $H_2SO_4$  0,5 M. La valeur de l'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration du MMI et atteint 98,94 % à  $2,5 \times 10^{-3}$  M dans  $H_2SO_4$  0,5M et 95,52 % pour la même concentration dans  $HClO_4$  1M.
- Les valeurs de l'efficacité inhibitrice estimée par les méthodes gravimétriques et électrochimiques sont en bon accord.
- L'inhibiteur s'adsorbe à la surface d'acier XC38 selon l'isotherme de Langmuir dans les deux milieux :  $H_2SO_4$  0,5 M et  $HClO_4$  1M.
- L'analyse des courbes de polarisation montre que le MMI dans le  $H_2SO_4$  0,5 M a une action mixte tandis que dans le  $HClO_4$  1M, il présente un caractère mixte à tendance plutôt anodique. Les valeurs des pentes de Tafel montrent que cet inhibiteur agit avec modification du mécanisme de réduction du proton  $H^+$  dans  $H_2SO_4$  0,5 M qui reste par contre inchangé dans  $HClO_4$  1M.
- L'efficacité est indépendante de la température dans le domaine étudié et l'énergie d'activation est modifiée par la présence du MMI, cette modification est attribuée à la chimisorption de l'inhibiteur à la surface de l'acier dans les deux milieux.
- Enfin, les spectres XPS montrent que le MMI est effectivement chimisorbé sur la surface de l'acier XC38 dans  $HClO_4$  1M.

## Références bibliographiques

- [1] G. Reihard et U. Rammelt, Proc. 7<sup>th</sup> Eur. Symp. Corr. Inh. (Ferrara), p. 873 (1990).
- [2] A. Frignani et M. Tasinari, Proc 7<sup>th</sup> Eur. Symp. Corr. Inh. (Ferrara), p. 895 (1990).
- [3] A. Frignani, M. Tasinari et G. Trabaneli, 1<sup>st</sup> International Symposium on E.I.S., Bombannes, CS, 12, (1989).
- [4] A. Frignani, C. Monticelli, G. Brunoro, M. Zucchini et I. Hashi Omar, Br. Corros. J., 22 (1987)103.
- [5] A. F. Schram et L. R. Brurns, J. Electrochem. Soc., 105 (1958) 243.
- [6] G. Banerjee et S. N. Malhotra, Corrosion, 48 (1992) 10.
- [7] J. D. Talati et D. K. Gandhi, Corros. Sci., 23 (1983) 1315.
- [8] E. G. Turbina et N. G. Klychnikov, Uch. Zap, Mosk. Gos. Pedagog. Inst., 303 (1965) 50 [Chem. Abs. 77, 52712t (1972)].
- [9] N. G. Klyuchnikov et E. G. Turbina, Uch. Zap, Mosk. Gos. Pedagog. Inst. 340, (1971) 60 [Chem. Abs. 77, 65239u (1972)].
- [10] G. L. Nemchaninova et N. G. Klyuchnikov, Inhibitory Korroz., Met, 56 (1974) [Chem. Abs. 86 (1977) 175092 j].
- [11] V. I. Komarov et S. A. Balezin, USSR Patent 141048. Septembre 20<sup>th</sup> 1961, [Chem. Abs. 56 (1962) 9829g].
- [12] R. H. Scott et H. B. Lockhart (Celanese corp., USA), U. S. Patent 3, 770, 377. Novembre 6<sup>th</sup> 1973, [Chem. Abs. 80, 99352 (1974)].
- [13] E. A. Bried et H. M. Winn, Corrosion, 7 (1951) 180.
- [14] Y. Tianguo, W. Lin, V. Otieno-alego et D. P. Schweinsberg, Corros Sci., 37 (1997) 975.
- [15] D. P. Schweinsberg, G. A. Hopc, A. Trueman et V. Otieno-alego, Corros. Sci., 38 (1996) 587.
- [16] B. M. Abo El-Khair, Corros. Prev. and control, 30 (1983) 14.
- [17] J. Jang et H. Ishida, Corros. Sci., 33 (1992) 1053.
- [18] M. N. Desai, B.C. Thakar, P.M. Chhaya et M.H. Gandhi, Corros. Sci., 19 (1979) 9.
- [19] A. A. Abd El Fattah, K. M. Atia, F. S. Ahmed et M. I. Roushdy, Corros. Prev. Control, 34 (1987) 14.

- [20] R. R. Annand et R. M. Hurd, N. Hackerman, J. Electrochem. Soc., 112 (1965) 138.
- [21] B. M. Abo El- Khair, O. R. Khalifa, I. A. Abdel-Hamid et A. M. Azzam, Corros. Prev. Control, 34 (1987) 152.
- [22] G. Moretti, G. Quartrone, A. Tassan et A. Zingoles, Br. Corros. J., 31 (1996) 49.
- [23] A. Singh et S. Chaudray, Br. Corros. J., 31 (1996) 300.
- [24] R. I. Chaque et O. L. Riggs, Mater. Prot. , 3 (1964) 46.
- [25] R. Gasparac et E. Stupnisek, Corrosion, 55 (1999) 1031.
- [26] N. K. Patel, J. Fronco, et S. Patel, J. Indian Chem. Soc., 54 (1997) 815.
- [27] S. Yoshida et H. Ishida, Appl. Surf. Sci., 20 (1985) 497.
- [28] S. Yoshida et H. Ishida, Appl. Surf. Sci., 89 (1995) 39.
- [29] D. Chadwick, et T. Hashemi, Appl. Surf. Sci., 98 (1979) 649.
- [30] S. A. Balezin, Y. P. Aronson et S. M. Belenkii, (1967), Bor'ba Korroz. Him. Neftepererab. Prom., vol. 1, p. 98.
- [31] F. Bentiss, M. Traisnel et M. Lagrenée, Corros. Sci., 42 (2002) 127.
- [32] M. Bartos, N. Hackerman, J. Electrochem. Soc., 139 (1992) 3428.
- [33] F. Bentiss, M. Bouanis, B. Mernari, M. Traisnel et M. Lagrenée, J. Appl. Electrochem., 32 (2002) 671.
- [34] H. C. Kuo et K. J. Nobe, J. Electrochem. Soc., 125 (1978) 853.
- [35] D. R. Mac Farlane et S. I. Smedley, J. Electrochem. Soc., 133 (1986) 2240.
- [36] Y. Feng, K. S. Siow, W. K. Teo et A. K. Hsieh, Corros. Sci., 41 (1999) 829.
- [37] W. J. Lorentz et F. Mansfeld, Corros. Sci., 31 (1986) 467.
- [38] T. Tsuru, et S. Haruyama, *Boshoku Gijutsu*, J. Japon Soc. Corrs. Engng., 27 (1978) 573.
- [39] R. D. Armstrong, R. E. Firman et H. R. Thirk, Disc. Faraday Soc., 56 (1973). 244.
- [40] R. D. Armstrong, M. F. Bell et A. A. Metcalfe, J. Electroanal. Chem., 77 (1977) 287.
- [41] L. Larabi, Y. Harek, M. Traisnel et A. Mansri, J. Appl. Electrochem., 34 (2004) 833.
- [42] Y. Harek et L. Larabi, Kem. Ind., 53 (2004) 55.
- [43] S. Muralidharan, K. L. N. Phani, S. Pitchmani, S. Ravichandran et S. V. K. Iyer, J. Electrochem. Soc., 142 (1995) 1478.

- [44] D. Landolt, *Corrosion et Chimie de Surface des Métaux*, 1<sup>st</sup> Edn, Alden Press., Oxford, 495 (1993).
- [45] E. Kamis, F. Bellucci, R. M. Latanision et E. S. H. El-Ashry, *Corrosion*, 47 (1991) 677.
- [46] F. Donahue et K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, 112 (1965) 886.
- [47] M. Metikos-Hukovic, R. Babic, Z. Grubac et S. Brinic, *J. Appl. Electrochem.*, 26 (1996) 443.
- [48] M. P. Soriaga, *Chem. Tour.*, 90 (1990) 771.
- [49] J. Crousier, C. Antonione, Y. Massiani et J. P. Crousier, *Mater. Chem.*, 7 (1982) 587.
- [50] G. Moretti, G. Quartarone, A. Tassan et A. Zingales, *Electrochim. acta.*, 41, (1996) 1971.
- [51] M. A. El Morsi et A. M. Hassanein, *Corro. Sci.*, 41 (1999) 2337.
- [52] B. El Mehdi, Thèse de doctorat d'état, El Jadida (2002), Maroc.
- [53] T. Szauer et A. Brand, *Electrochim. Acta.*, 26, 1219 (1981).
- [54] S. Sankarapapavinasam, F. Pushpanaden et M. Ahmed, *Corros. Sci.*, 32, (1991) 193.
- [55] D. D. N. Singh, R. S. Chadhary, B. Prakash et C. V. Agrawal, *Br. Corros. J.*, 14 (1979) 235.
- [56] L. I. Antropov, *Protection of Metals*, 13 (1977) 323.
- [57] A. E. Fouda, H. A. Mostafa, H. M. Abu-Elnader, *Monatshefte fur Chem.*, 104 (1989) 501.
- [58] R. G. Nuzzo, R. R. Zegarsky et L. H. Dubois, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 733.
- [59] N. Hackerman et T. Murakawa, *Corros. Sci.*, 4 (1964) 387.
- [60] B. E. Conway, *Transaction of the Symposium on Electrode Process*, John Wiley, New York (1961).
- [61] H-L Wang, H-B Fan, J-S Zheng, *Mat. Chem. Phys.*, 77 (2002) 655.
- [62] F. M. Bayoumi, W. A. Ghanem, *Materials letters*, 59 (2005) 3806.
- [63] C. M. Whelan, M. R. Smyth, C. J. Barnes, N. M. D. Brown, C. A. Anderson, *Appl. Surf. Sci.*, 134 (1998) 144.

# **Chapitre IV**

# Chapitre IV

Etude de l'inhibition  
de la corrosion du cuivre par  
le 2-mercapto 1-méthyl imidazole  
en milieux HCl 1 M et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M

## IV. 1. Introduction

Le cuivre est souvent employé dans les systèmes de chauffage et de refroidissement à cause de ses excellentes conductivités électriques et thermiques [1]. De plus il est très utilisé dans l'industrie à cause de ses propriétés physiques et mécaniques remarquables. L'utilisation des inhibiteurs organiques, pendant le décapage des équipements dans l'industrie par des acides, est nécessaire pour réduire la dégradation du cuivre. Il est établi que les composés contenant l'azote et le soufre sont d'un intérêt particulier [2]. A titre d'exemple les azoles sont très utilisés comme inhibiteurs de la corrosion du cuivre et de ses alliages en milieu acide [3-11]. Fouda et coll. [12-14] ont examiné l'effet inhibiteur de la corrosion du cuivre en milieu acide nitrique. D'autres chercheurs ont utilisé le benzotriazole [15- 19], le benzimidazole [20], le tétrazole [5], 2-mercaptobenzothiazole [21], 2,4-dimercaptopyrimidine [22], 2-amino 5-mercaptothiazole et 2-mercaptothiazoline [23] pour lutter contre la corrosion du cuivre. Toutefois, quelques chercheurs considèrent que les inhibiteurs ayant le groupe mercapto, se fixent par une chimisorption à la surface du cuivre. Par contre, d'autres chercheurs attribuent leur grande efficacité inhibitrice à la formation des complexes insolubles entre les ions de cuivre et les molécules d'inhibiteurs [24,21]. Zhang et coll. [25] révèlent que l'introduction du groupe mercapto dans les composés hétérocycliques peut changer la distribution et la configuration énergétique des électrons dans les orbitales ce qui fait augmenter leur efficacité inhibitrice vis-à-vis de la corrosion du cuivre dans la solution de HCl.

Récemment, Dafali et coll. [26] ont étudié l'effet du 2-mercapto-1-methylimidazole (MMI) sur le comportement de la corrosion du cuivre dans une solution de NaCl 3 % aérée en utilisant les méthodes électrochimiques (courbes de polarisation, la spectroscopie d'impédance et la voltamétrie cyclique) et la spectroscopie infrarouge (IR). Par ailleurs, Zhao et al [27, 28] ont étudié la propriété d'inhibition de corrosion de 2-mercapto 1-methyl imidazole vis-à-vis du cuivre dans HCl 5 % en utilisant la méthode de perte de masse.

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude du comportement du cuivre dans HCl 1M et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M et à déterminer l'efficacité inhibitrice du composé le 1-methyl 2-mercapto imidazole en utilisant outre les mesures gravimétriques des mesures électrochimiques. Rappelons que ce composé a

donné des résultats satisfaisants quant à l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieux  $H_2SO_4$  0,5 M et  $HClO_4$  1M [29,30].

## IV. 2 Conditions expérimentales

Nous avons retenu dans cette étude le cuivre fabriqué par voie d'électrolyse et dont la pureté avoisine 99,9 %.

### IV. 2. 1 Mesures gravimétriques

Dans ce cas, les essais gravimétriques ont été réalisés dans un bêcher de 200 ml. Un thermostat de marque JULABO permet de maintenir l'électrolyte à la température désirée. Le volume d'électrolyte est de 100 ml.

### IV. 2. 2 Mesures électrochimiques

Le dispositif expérimental utilisé pour le tracé des courbes de polarisation est l'ensemble potentiostat - galvanostat PGZ301 associé au logiciel «voltmaster 4 ». Les courbes intensité - potentiel sont obtenues en mode potentiodynamique avec une vitesse de balayage du potentiel de 0,167 mV/s. Les mesures d'impédance sont effectuées à 30 ° C après 1 heure d'immersion en milieu acide. L'amplitude de la tension sinusoïdale appliquée au potentiel d'abandon est de 10 mV crête à crête, à des fréquences comprises entre 10 kHz et 1 mHz dans le cas de la solution de HCl 1M et entre 10 kHz et 10 mHz pour la solution de  $H_2SO_4$  0,5M, avec 5 points par décade.

## IV. 3 Résultats et discussions

### IV. 3. 1 Etude gravimétrique

La vitesse de corrosion du cuivre est déterminée par gravimétrie après 2 heures d'immersion dans les deux acides sans et avec addition de l'inhibiteur testé à différentes concentrations. L'efficacité inhibitrice (P%) de ces composés est calculée à partir de la relation suivante :

$$P\% = \left(1 - \frac{W}{W_0}\right) \times 100 \quad (IV. 1)$$

où  $W$  et  $W_0$  représentent respectivement, la vitesse de corrosion du cuivre en milieu acide sans et avec addition du composé testé.

Les résultats de l'étude sont résumés dans le tableau IV.1.

Tableau IV. 1. Vitesse de corrosion du cuivre dans HCl 1M et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M à 30 ° C sans et avec addition du MMI à différentes concentrations et efficacités inhibitrices.

	Conc. (M)	$W_{\text{corr}}$ (mg/cm <sup>2</sup> .h)	P (%)
HCl 1M	Blanc	0,056	----
	$2,5 \times 10^{-4}$	0,033	41,07
	$5 \times 10^{-4}$	0,031	44,64
	$7,5 \times 10^{-4}$	0,024	57,14
	$10^{-3}$	0,018	67,86
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M	Blanc	0,043	----
	$5 \times 10^{-5}$	0,017	60,46
	$6 \times 10^{-5}$	0,013	69,77
	$7 \times 10^{-5}$	0,012	72,09
	$8,5 \times 10^{-5}$	0,010	76,74
	$10^{-4}$	0,010	76,74

L'analyse de ce tableau nous permet de constater que l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur s'accompagne d'une diminution de la vitesse de corrosion dans les deux milieux. L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration et atteint 67,86 % à  $10^{-3}$  M dans le premier milieu. Dans le deuxième milieu l'efficacité maximale est de 76,74 pour une concentration de  $8,5 \times 10^{-5}$  M.

### IV. 3. 2 Mesures électrochimiques

#### IV. 3. 2. 1 Courbe de polarisation

##### IV. 3. 2. 1. 1 Cas de l'acide HCl 1M

La courbe de polarisation du cuivre en milieu HCl 1M non désaéré sans inhibiteur est donnée sur la figure IV.2.

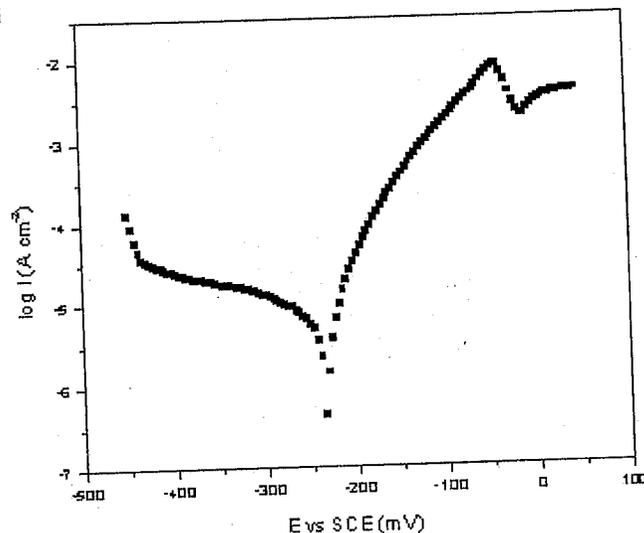


Figure IV. 2. Courbes de polarisation du cuivre en milieu HCl 1M seul à 30 ° C.

Nous constatons d'après cette figure l'existence d'un palier dans le domaine cathodique. Au delà du potentiel du corrosion une augmentation exponentielle du courant de dissolution du cuivre est observée puis nous remarquons qu'il y a une chute de ce dernier vers les potentiels proches de -40 mV suivie d'une nouvelle augmentation vers un potentiel proche de -14 mV.

Soulignons qu'un tel comportement a été également observé par Tromons et Sun [30], Lee et Nobe [31], Modestov et coll. [32] et analysé par Bacarelle et Griess [33]. Cette augmentation du courant est attribuée à la formation d'un film épais formé de molécules de CuCl [34]. La branche anodique de la courbe de polarisation en absence de l'inhibiteur est caractérisée par un comportement quasi-Tafélien, c'est à dire que la dissolution du cuivre n'est pas contrôlée seulement par un régime d'activation mais aussi par la diffusion des espèces  $\text{CuCl}_2^-$  venant de la solution vers la couche de Helmutz externe [33].

Par ailleurs, nous remarquons la présence d'un plateau de courant entre -300 et -430 mV, pouvant être attribué à la diffusion contrôlée par l'oxygène dissous. Un tel comportement a été bien élucidé par Zhang et coll. [25]. La réaction cathodique de la corrosion dans des solutions d'acide chlorhydrique aérées est donnée par :



La figure IV. 3 représente les courbes de polarisation anodiques et cathodiques du cuivre dans HCl 1 M en présence et en absence du MMI.

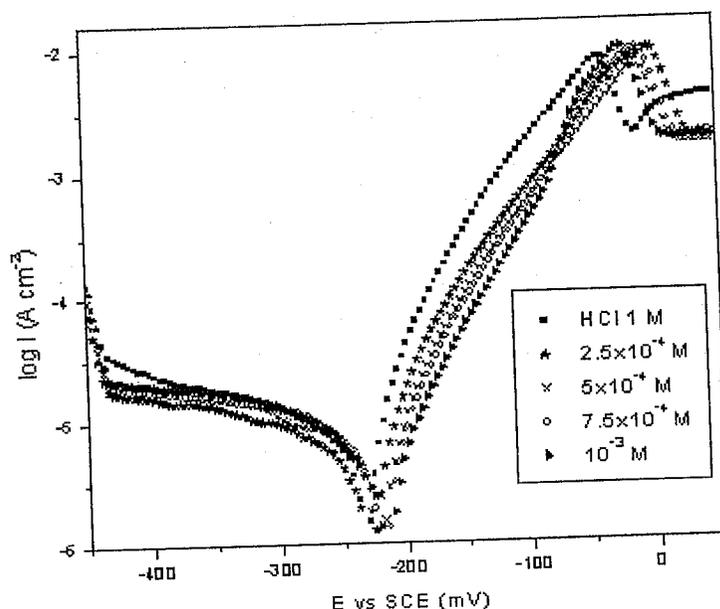


Figure IV. 2. Courbes de polarisation du cuivre en milieu HCl 1M à 30 ° C sans et avec ajout du MMI

A partir de cette figure, nous remarquons clairement que le MMI agit sur les courants anodiques et cathodiques ce qui nous permet de classer ce dernier comme un inhibiteur mixte, malgré le petit déplacement du potentiel de corrosion vers les potentiels positifs par rapport à l'acide seul.

Etant donné que les considérations thermodynamiques montrent que le potentiel d'abandon du cuivre dans HCl 1M qui se situe aux alentours de -230 mV/ECS est presque égal à celui correspondant à la décharge des ions  $H_3O^+$  (~-250 mV/ECS), nous pouvons avancer que l'utilisation des branches anodiques est nécessaire pour déterminer les courants de corrosion.

L'efficacité inhibitrice P % du composé testé est définie par la relation suivante :

$$P\% = \left( 1 - \frac{I'_{corr}}{I_{corr}} \right) \quad (IV. 3)$$

où  $I_{corr}$  et  $I'_{corr}$  représentent les densités de courant de corrosion déterminées par extrapolation des droites de Tafel anodique au potentiel de corrosion sans et avec addition de l'inhibiteur. Les paramètres électrochimiques du cuivre dans HCl 1M sans et avec addition de MMI et les valeurs de l'efficacité inhibitrice sont donnés dans le tableau IV.3.

Tableau IV. 3. Paramètres électrochimiques du cuivre dans HCl 1M sans et avec addition du MMI et efficacité inhibitrice (T = 30 ° C ).

Conc. (M)	$E_{corr}$ (mV/ECS)	$b_a$ (mV/ dec)	$I_{corr}$ ( $\mu A\ cm^{-2}$ )	P (%)
Blanc	-235,5	66,9	20,4	---
$2,5 \times 10^{-4}$	-231,5	71,6	11,5	43,6
$5 \times 10^{-4}$	-224,0	68,7	8,9	56,4
$7,5 \times 10^{-4}$	-222,0	64,3	7,7	62,2
$10^{-3}$	-214,5	60,1	6,0	70,6

A la lumière des résultats présentés dans ce tableau, nous remarquons que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur pour atteindre une valeur maximale égale à 70,6 % pour une concentration de  $10^{-3}$  M. En plus nous constatons que les pentes anodiques des droites de Tafel restent pratiquement inchangées après l'addition de l'inhibiteur [35, 36], ce qui indique que la réaction de dissolution du cuivre n'est pas affectée par la présence de ce dernier.

**IV. 3. 2. 1. 2 Cas de l'acide  $H_2SO_4$  0,5M**

Les courbes de polarisation du cuivre en milieu  $H_2SO_4$  0,5 M non désaéré sans et avec ajout de l'inhibiteur MMI à différentes concentrations sont illustrées sur la figure IV.3.

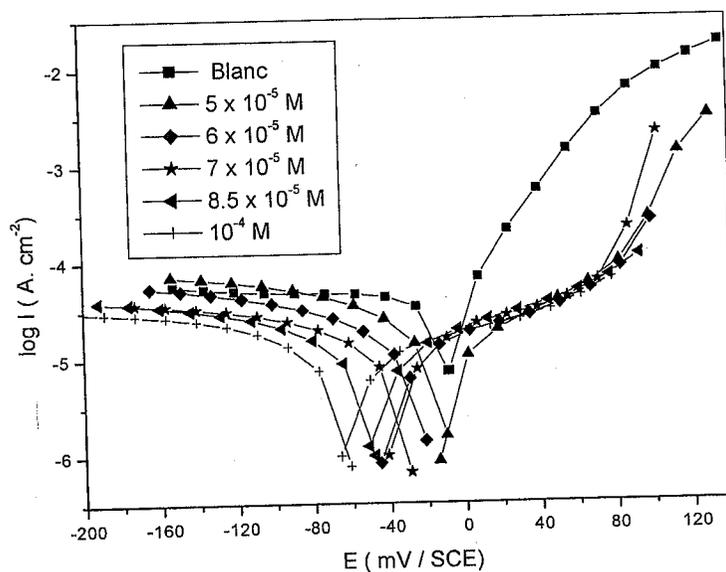


Figure IV. 3. Courbes de polarisation du cuivre en milieu  $H_2SO_4$  0,5 M à 30 ° C sans et avec ajout du MMI

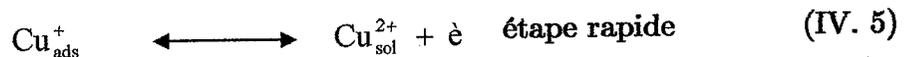
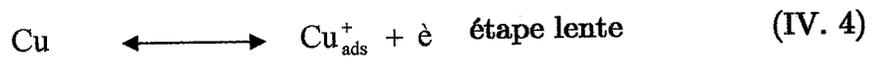
Les paramètres électrochimiques du cuivre dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M sans et avec addition de MMI et les valeurs de l'efficacité inhibitrice sont donnés dans le tableau IV.4.

Tableau IV. 4. Paramètres électrochimiques du cuivre dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M sans et avec addition du MMI et efficacité inhibitrice (T = 30 ° C ).

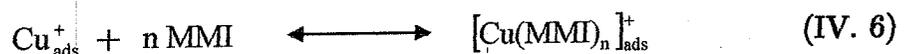
Conc. (M)	b <sub>a</sub> (mV/dec)	-E <sub>corr</sub> (mV /SCE)	I <sub>corr</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )	P (%)
Blank	41.67	8	38	---
5 x10 <sup>-5</sup>	125	10	11,75	69,08
6 x10 <sup>-5</sup>	200	30	10,70	71,84
7 x10 <sup>-5</sup>	162	36	10,25	73,03
8,5 x10 <sup>-5</sup>	139	50	8,50	77,63
1 x10 <sup>-4</sup>	188	65	8,20	78,42

Nous remarquons d'après la figure IV.3 et le tableau IV.4 que l'addition de l'inhibiteur entraîne un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus cathodiques. Ce déplacement s'accompagne d'une diminution du courant cathodique et anodique. Par ailleurs nous observons que les courbes de polarisation anodiques sont très affectées par la présence de cet inhibiteur.

Le maximum d'inhibition est de 79% pour une concentration égale à 10<sup>-4</sup>M. On remarque, de plus, que la valeur de la pente des branches anodiques varie avec l'ajout d'inhibiteur par rapport à l'acide seul [37-38]. D'après Mattson et Bockris [39] la dissolution anodique du cuivre dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M est comme suit :



La variation des valeurs de b<sub>a</sub> indique clairement que la dissolution du cuivre est influencée par la présence d'inhibiteur. Ainsi, en présence d'inhibiteur, il y a interaction entre l'intermédiaire [Cu<sup>+</sup><sub>ads</sub>] et les molécules de MMI pour former un complexe adsorbé [Cu(MMI)<sub>n</sub>]<sup>+</sup><sub>ads</sub> selon la réaction suivante:



De plus, l'apparition d'une «bosse» dans la région cathodique au voisinage du potentiel de corrosion, particulièrement en l'absence de l'inhibiteur, est interprétée

comme un processus cathodique additionnel résultant du dépôt de cuivre. Par contre on n'observe pas cette « bosse » en présence de l'inhibiteur ; ceci indique que le MMI agit sur le mécanisme de dissolution du cuivre.

### IV. 3. 2. 2 Spectroscopie d'impédance électrochimique

#### IV. 3. 2. 2. 1 Cas de l'acide HCl 1M

Les diagrammes de Nyquist du cuivre dans le HCl 1M à 30 ° C en présence et en absence du MMI sont donnés dans la Figure IV. 4. Ces courbes ont été obtenues après 1h d'immersion dans la solution correspondante.

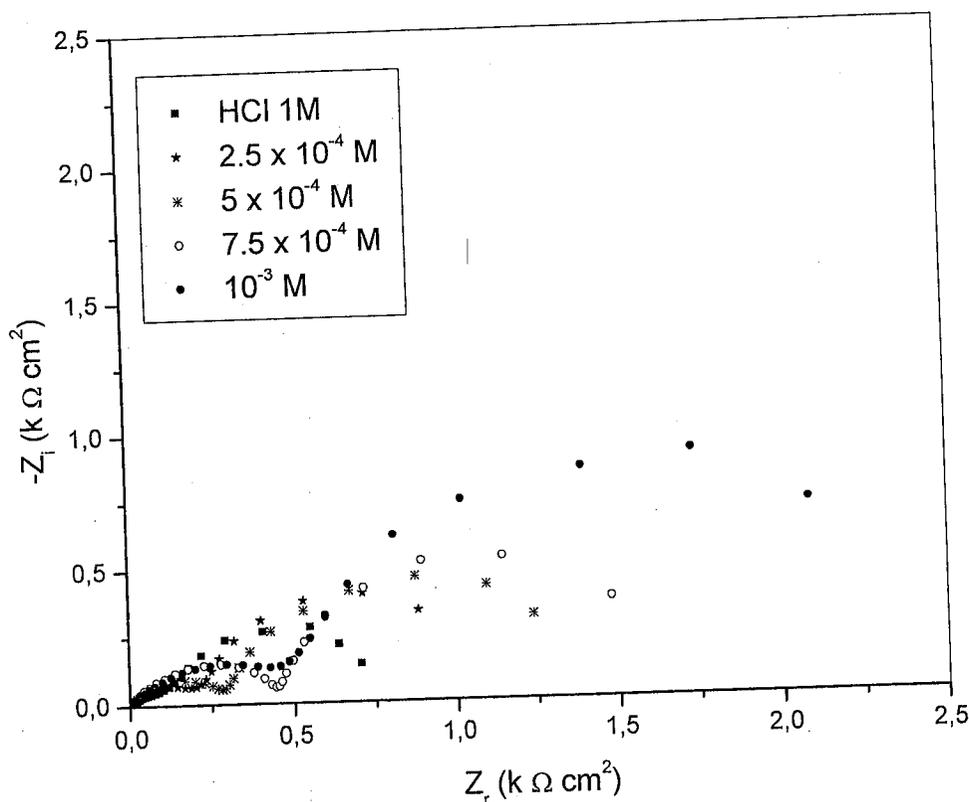
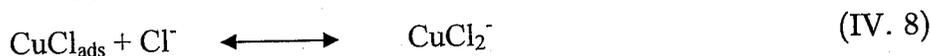
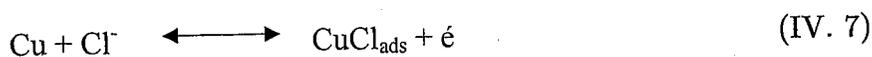


Figure IV. 4. Spectres d'impédance du cuivre dans HCl 1 M sans et avec addition du MMI à différentes concentrations à T = 30 ° C.

Tous les spectres obtenus montrent la présence de deux boucles. Des diagrammes de même forme ont été obtenues par Diard et coll. [40] et Gašparac et coll. [41], dans leurs travaux sur la corrosion du cuivre dans HCl. Selon Crundwell [42] et Diard [40] le mécanisme de la dissolution du cuivre dans des solutions de HCl est le suivant:



Dans notre cas, on attribue la boucle aux hautes fréquences à la résistance de transfert de charge et à la capacité de double couche selon l'équation (IV. 7). La boucle en basses fréquences est due à la diffusion des espèces  $\text{CuCl}_2^-$  de la surface de l'électrode vers la solution (l'équation (IV. 8)) et ceci en accord avec plusieurs auteurs [40, 41].

De plus, la boucle capacitive observée dans la gamme de fréquence élevée est attribuée à la relaxation de la double couche puisque sa décharge est un processus très rapide. Le diamètre de cette boucle est considéré comme la valeur de la résistance de transfert de charge. Plus cette valeur est petite, plus la vitesse d'une réaction électrochimique est rapide. Selon Ma et coll. [43] les spectres d'impédance de la figure IV. 4 peuvent être analysés par le circuit électrique équivalent suivant :

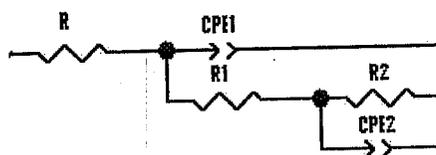


Figure IV. 5 Le circuit équivalent utilisé pour le « fittage » les spectres d'impédance à deux boucles capacitives

où  $R$  est la résistance d'électrolyte,  $R_1$  est la résistance de transfert de charge,  $Q_1$  ( $CPE1$ ) est la capacité de la double couche et  $R_2$  et  $Q_2$  ( $CPE2$ ) sont associés à la couche adsorbée de  $\text{CuCl}$ , comme cela a été décrit en détail par Diard et coll. [40]. Les données ont été adaptées en utilisant un élément à phase constante;  $Z_{CPE}$ , qui rappelons le, est décrit par les deux expressions [ 44- 51] :

$$Z_{CPE} = Q^{-1} (j\omega)^{-n} \quad (\text{IV. 9})$$

et

$$Q = \frac{(C R_t)^n}{R_t} \quad (\text{IV. 10})$$

La commentaire des ces deux formules a été déjà faite dans les chapitre II.

L'efficacité inhibitrice est calculée à partir des valeurs de résistance de transfert de charge tirées des diagrammes d'impédance de Nyquist, selon l'équation (IV. 11) [52].

$$P \% = \frac{R'_t - R_t}{R_t} \times 100 \quad (\text{IV. 11})$$

où  $R'_t$  et  $R_t$  sont respectivement les valeurs de résistance de transfert de charge avec et sans l'inhibiteur.

Les résultats du «fittage» trouvés en utilisant un logiciel Z-View, version 2.80, 2002, Scribner Associates Inc., et en se servant du circuit précédent sont regroupés dans le tableau III. 5.

Tableau IV. 5. Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice pour différentes concentrations du MMI pour la corrosion du cuivre dans HCl 1 M à  $T = 30^\circ \text{C}$ .

Conc. (M)	Blanc	$2,5 \times 10^{-4}$	$5 \times 10^{-4}$	$7,5 \times 10^{-4}$	$10^{-3}$
$R (\Omega \text{ cm}^2)$	3,8	3,2	6,4	4,3	1,6
$\text{CPE}_1 \times 10^4 (\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^n)$	45,0	17,0	5,4	2,8	6,0
$n_1$	0,59	0,67	0,67	0,71	0,65
$R_1 (\Omega \text{ cm}^2)$	150	255	295	510	525
$C_{dl} \times 10^4 (\text{F cm}^{-2})$	34	11,2	2,0	1,2	3,2
$\text{CPE}_2 \times 10^3 (\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^n)$	30	44	30	44	25
$n_2$	0,81	0,91	0,80	0,87	0,91
$R_2 (\Omega \text{ cm}^2)$	759	897	1255	1450	2000
P (%)	---	41,1	49,1	70,6	71,4

Nous remarquons d'après ce tableau que la valeur de la résistance  $R_1$  de transfert de charge augmente avec la concentration en inhibiteur. Cela est dû à l'effet protecteur des molécules d'inhibiteur contre la corrosion. On remarque également que les valeurs de  $C_{dl}$  diminuent avec l'augmentation de la concentration, suggérant que les molécules de MMI s'adsorbent à la surface du métal et bloquent tous les sites actifs de ce dernier. La valeur de  $n$  croit comparativement à celle obtenue dans le cas de l'acide seul. Cette augmentation peut être attribuée à une certaine diminution de l'hétérogénéité de la surface du métal résultant de l'adsorption de l'inhibiteur sur les sites les plus actifs [48]. Nous remarquons, par ailleurs, que la valeur de l'efficacité d'inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration en MMI et atteint une valeur maximum égale à 71,4 % pour  $10^{-3} \text{M}$ .

### IV. 3. 2. 2 Cas de l'acide $H_2SO_4$ 0,5 M

La figure IV.6 présente les diagrammes d'impédance électrochimique de Nyquist tracés au potentiel d'abandon après deux heures d'immersion du cuivre dans  $H_2SO_4$  0,5 M en absence et en présence du MMI à différentes concentrations.

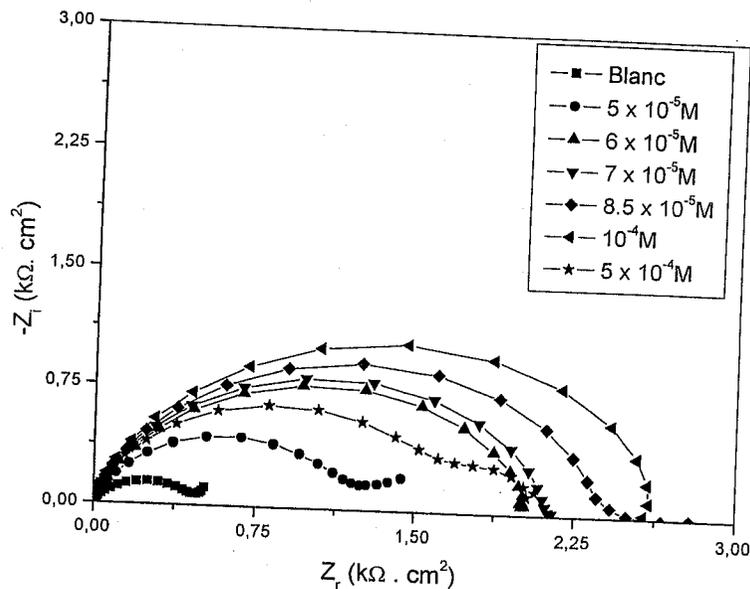


Figure IV. 6. Spectres d'impédance du cuivre dans HCl 1M sans et avec addition du MMI à différentes concentrations à  $T = 30^\circ C$ .

D'après cette figure, on remarque qu'en absence d'inhibiteur et aux faibles concentrations de MMI les spectres d'impédance présentent une droite de Warburg. Cela indique que le phénomène de corrosion, dans ses conditions, est régi par un phénomène de diffusion. A partir d'une concentration de  $6 \times 10^{-5} M$ , on constate que la disparition de l'impédance de Warburg et les spectres montrent uniquement une boucle capacitive qui augmente au fur et à mesure que la concentration croît jusqu'à  $10^{-4} M$  au-delà de laquelle une diminution de la taille de la boucle capacitive est observée. La variation des spectres d'impédance aussi bien dans la taille que dans la forme avec la concentration, y compris la disparition de l'impédance de Warburg et l'augmentation de la boucle capacitive, peut être attribuée à la formation graduelle d'un film à la surface du cuivre qui crée une barrière à l'échange des électrons avec le milieu. Ce film pourrait être un complexe formé entre les ions du cuivre et les molécules d'inhibiteur, à savoir le  $[Cu(MMI)_n]^+$ .

Les circuits équivalents correspondants au deux types de diagrammes sont représentés sur la figure IV. 7.

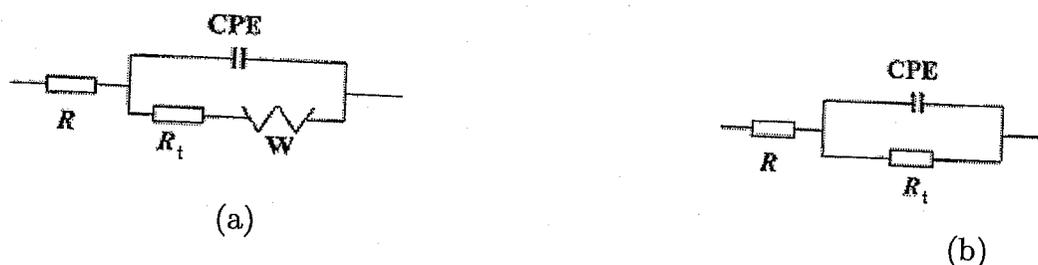


Figure IV. 7 Circuits électriques équivalents : (a) présence du phénomène de diffusion, (b) présence d'une boucle capacitive simple.

De plus, il faut noter que pour les concentrations du MMI supérieures à  $10^{-4}M$  les diagrammes de Nyquist présentent deux boucles capacitives de tailles plus petites à celle de la concentration optimale. La réduction de la taille de ces deux boucles est associée à la relaxation de la double couche. Ainsi, ce phénomène peut être expliqué par la dégradation du film formé par les molécules d'inhibiteur.

Ainsi les résultats obtenus à partir des ces spectres sont regroupés dans le tableau IV. 6.

Tableau IV. 6. Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice pour différentes concentrations de MMI pour la corrosion du cuivre dans  $H_2SO_4$  0,5 M à  $T = 30^\circ C$ .

Conc. (M)	$R_t$ ( $\Omega cm^2$ )	$Q$ ( $\Omega^{-1}cm^{-2} s^n$ )	$N$	$C_{dl}$ ( $\mu F cm^{-2}$ )	$P$ (%)
Blanc	486	$4 \times 10^{-4}$	0,70	198,25	---
$5 \times 10^{-5}$	1413	$1,4 \times 10^{-4}$	0,73	74,55	65,60
$6 \times 10^{-5}$	2005	$6,9 \times 10^{-5}$	0,84	48,18	75,76
$7 \times 10^{-5}$	2105	$6,6 \times 10^{-5}$	0,86	47,86	76,91
$8,5 \times 10^{-5}$	2410	$7,2 \times 10^{-5}$	0,87	55,42	79,83
$1 \times 10^{-4}$	2548	$5,95 \times 10^{-5}$	0,88	46,00	80,94

Soulignons, ici, que nous n'avons pas jugé important de déterminer l'impédance de Warburg.

### IV. 3. 3 Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption peuvent fournir des informations de base concernant la nature de l'interaction entre l'inhibiteur et la surface du métal étudié. Toutefois, pour tracer une isotherme, on doit préalablement déterminer les taux

d'inhibition. En supposant que l'inhibiteur agit par simple adsorption en bloquant les sites actifs du métal, la vitesse apparente de corrosion du cuivre est proportionnelle au rapport de la fraction de sites  $\theta$  et de ceux de non occupées  $(1 - \theta)$ . Le taux de recouvrement,  $\theta$ , est déterminé par le rapport  $(P\% / 100)$ .

Ici,  $P\%$  est évalué à partir des spectres d'impédance électrochimique, en utilisant la résistance de transfert de charge ( $R_t$ ).

Les courbes représentant  $C/\theta$  en fonction de  $C$  (concentration de l'inhibiteur MMI) dans  $HCl$  1M et  $H_2SO_4$  0,5 M, figures IV.8 et IV.9, sont des droites indiquant que l'adsorption de l'inhibiteur dans les deux milieux se fait selon le modèle de l'isotherme de Langmuir.

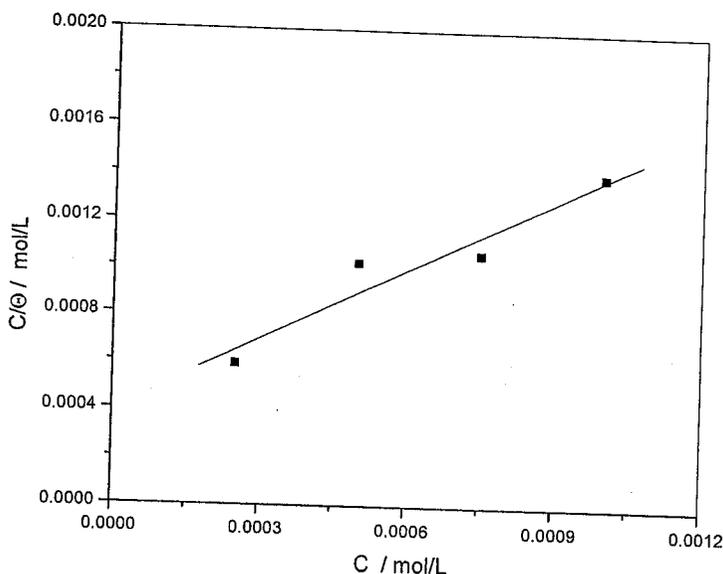


Figure IV. 8. Modèle de l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption de MMI sur la surface du cuivre dans  $HCl$  1 M à  $30^\circ C$ .

En analysant l'équation des droites expérimentales obtenues nous remarquons que les pentes sont presque égales à l'unité ( $> 0,98$ ).

Les valeurs de  $K$ , et de  $\Delta G_{ads}$  calculées à partir des courbes des deux isothermes sont :

$$K = 2,5 \times 10^3 \text{ l.mol}^{-1} \quad \text{et} \quad \Delta G_{ads} = -30,2 \text{ kJ/mol dans } HCl \text{ 1M.}$$

$$K = 4,21 \times 10^4 \text{ l.mol}^{-1} \quad \text{et} \quad \Delta G_{ads} = -36,9 \text{ kJ/mol dans } H_2SO_4 \text{ 0,5M.}$$

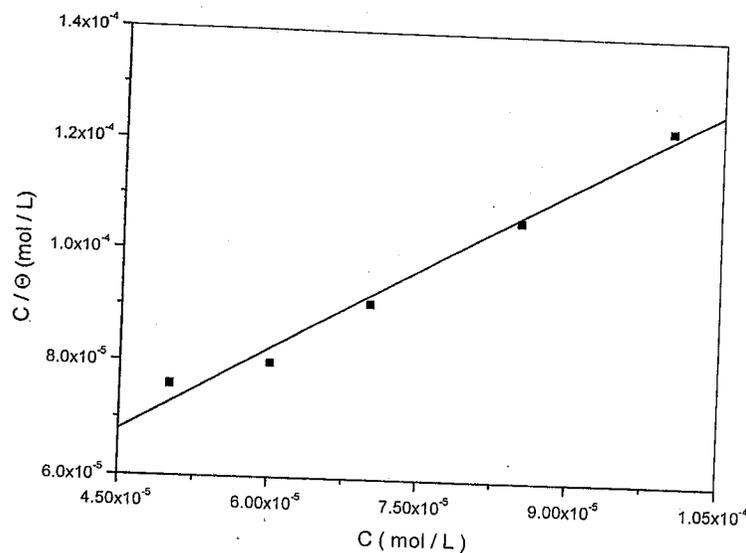


Figure IV. 9. Modèle de l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption de MMI sur la surface du cuivre dans  $H_2SO_4$  0,5 M à 30 ° C.

Ainsi nous pouvons conclure que les valeurs des enthalpies libres standards  $\Delta G_{ads}$  très négatives pour cet inhibiteur dans les deux milieux considérés montrent que l'adsorption d'inhibiteur est spontanée sur la surface du métal [53]. De plus, il est admis que les valeurs de  $-\Delta G_{ads}$  inférieures ou égales à 20 kJ/mol indiquent que le mode d'adsorption est physique, au contraire celles ayant des valeurs supérieures à 40 kJ/mol indiquent qu'il y a un transfert d'électrons entre l'inhibiteur et les orbitales vides du métal et par conséquent on est en présence d'une chimisorption [54-55]. Toutefois et conformément au point de vue de plusieurs auteurs [49, 56-57] qui ont proposé une chimisorption pour des valeurs de  $-\Delta G_{ads}$  comprises entre 30 et 40 kJ/mol, nous pouvons considérer que la MMI s'adsorbe chimiquement sur la surface du cuivre dans les deux milieux.

Dans HCl 1M, il peut être adsorbé sous forme de molécules neutres par un processus de remplacement des molécules d'eau sur la surface du métal et par la mise en commun des électrons des atomes de l'azote et du soufre et ceux de la surface métallique. De plus, l'adsorption du MMI peut se faire par l'intermédiaire des interactions entre les électrons  $\pi$  du groupe imidazole de la molécule et le métal. Elle peut être due aussi à l'interaction électrostatique entre la partie chargée positivement de la molécule (à cause de l'effet de protonation) et la surface métallique chargée négativement. Bien que nous ayons proposé un mécanisme de chimisorption

concernant le mode d'action du MMI, il n'est pas tout à fait exclu que ce dernier puisse s'adsorber physiquement sur la surface du métal.

Notons dans ce contexte que Gasparac et coll. [41] ont avancé un mécanisme de physisorption pour expliquer l'inhibition de la corrosion du cuivre dans HCl 0,5M par l'imidazole et ses dérivés et les valeurs de  $\Delta G_{ads}$  estimées dans ces conditions sont faibles (- 14 à -16 kJ / mol). D'après ces auteurs, la chimisorption des imidazoles sur le cuivre est improbable à cause, d'une part, de la protonation de ces composés en milieu acide et, d'autre part, de la configuration électronique en  $d^{10}$  du cuivre qui n'offre pas la possibilité d'une simple adsorption par la formation d'une liaison de coordination. Nous reviendrons sur ce point lors du traitement théorique de l'adsorption de MMI sur le cuivre.

En milieu  $H_2SO_4$  0,5M nous proposons un mécanisme d'inhibition basé sur l'oxydation du cuivre en Cu (I) ou en Cu (II) suivie par la formation d'un complexe de coordination entre, les atomes du soufre et de l'azote de l'inhibiteur MMI d'un côté et les ions du cuivre à la surface métallique d'un autre côté. Ceci explique les valeurs très négatives de  $\Delta G_{ads}$  estimées pour l'adsorption de ce composé sur le cuivre dans l'acide sulfurique. L'efficacité inhibitrice plus importante du MMI dans  $H_2SO_4$  0,5 M, surtout pour les faibles concentrations et qui est confirmée par une grande valeur de K, peut être expliquée par le fait que l'adsorption du MMI dans ce milieu est favorisée par la formation d'un complexe stable entre les ions du cuivre et les molécules d'inhibiteur. Il en découle un recouvrement de surface plus important dans ce milieu par rapport à HCl 1M [58].

#### IV. 3. 4 Influence de la température

Généralement, une élévation de température facilite la dissolution des composés organiques et fait augmenter la vitesse de diffusion à l'interface métal /solution. Pour cela la température du milieu corrosif est l'un des facteurs qui peuvent modifier l'efficacité inhibitrice d'un composé ainsi que le comportement des substrats dans un milieu agressif donné. Etant donné l'importance de ce facteur, nous avons effectué des tests électrochimiques en traçant les courbes de polarisation du cuivre dans HCl 1M sans et avec ajout du MMI de concentration égale à  $7,5 \times 10^{-4}$  M à des températures comprises entre 30 ° C et 60 ° C.

Les courbes de polarisation ainsi obtenues sont représentées sur les figures IV. 10a et 10b.

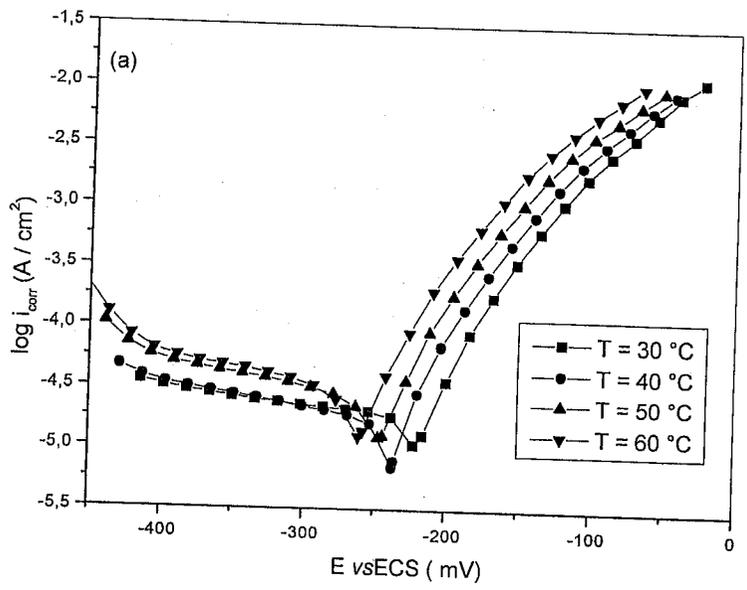


Figure IV. 10a. Effet de la température sur les courbes de polarisations du cuivre dans HCl 1M seul.

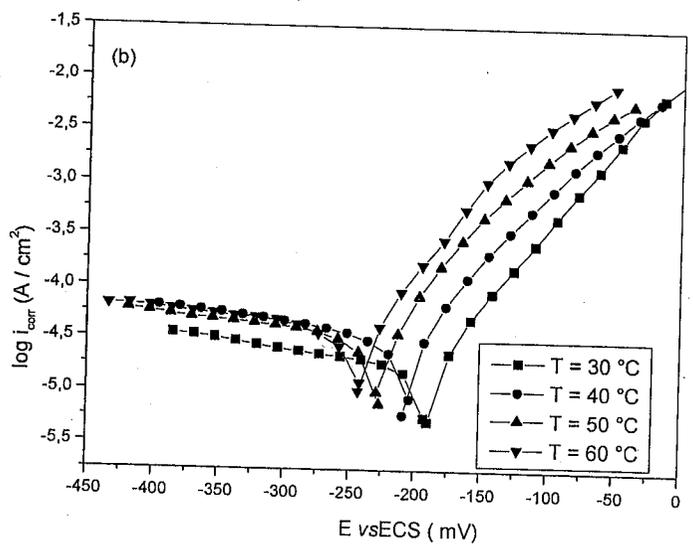


Figure IV. 10b. Effet de la température sur les courbes de polarisations du cuivre dans HCl 1M +  $7,5 \times 10^{-4}$  M en MMI

La variation du logarithme de la vitesse de corrosion (le courant de corrosion dans notre cas) en fonction de l'inverse de la température ( $T^{-1}$ ) donne des droites indiquant que la loi d'Arrhénius est respectée, figure IV.11.

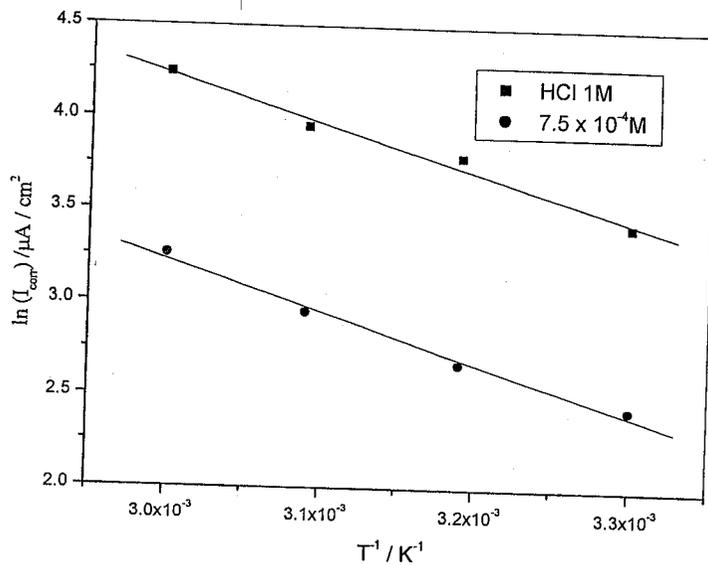


Figure IV. 11. Effet de la température sur la vitesse de corrosion du cuivre dans HCl 1M en absence et en présence de  $7,5 \times 10^{-4} M$  en MMI.

Nous pouvons donc calculer les énergies d'activation à partir des relations suivantes :

$$I_{corr.0} = A \exp(-E_a/RT) \quad (IV. 12)$$

et

$$I_{corr} = A' \exp(-E'_a/RT) \quad (IV. 13)$$

où A et A' sont des constantes et  $E_a$  et  $E'_a$  les énergies d'activation, respectivement, en absence et en présence de l'inhibiteur.

L'enthalpie d'activation  $\Delta H_a$  qui est définie comme étant la différence entre les énergies d'activation de l'état activé et de l'état initial du réactif est calculée en utilisant l'équation suivante [59] :

$$\ln \frac{I_{corr}}{T} = -\frac{\Delta H_a}{RT} + A' \quad (IV. 14)$$

Les droites représentant la variation de  $\ln(I_{corr}/T)$  en fonction de  $T^{-1}$ , pour le cuivre sans et avec ajout du MMI à  $7,5 \times 10^{-4} M$  dans HCl 1M, sont représentées sur la figure IV.12.

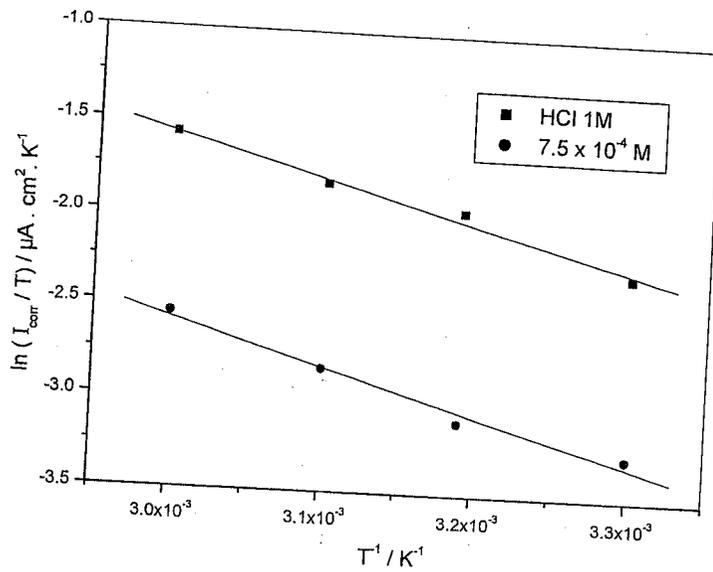


Figure IV. 12. Evolution de  $\ln(I_{corr}/T)$  en fonction de  $1/T$  pour le cuivre dans HCl 1M en absence et en présence de  $7,5 \times 10^{-4}$  M en MMI.

Ces courbes se présentent sous forme de droites dont la valeur de la pente permet de déterminer  $\Delta H_a$ .

De plus, à titre de comparaison, les valeurs de  $\Delta H_a$  ont été obtenues en servant de la relation suivante [60] :

$$\Delta H_a = E_a - RT \tag{IV. 15}$$

Les valeurs des grandeurs thermodynamiques relatives à l'inhibiteur testé, déterminées en utilisant les différentes relations citées ci-dessus sont données dans le Tableau IV.5.

Tableau IV. 5 Valeurs de  $E_a$ , facteur A et  $\Delta H_a$  de la dissolution du cuivre dans HCl 1 M en absence et en présence de  $7,5 \times 10^{-4}$  M en MMI.

Echantillon	$E_a$ (kJ/mol)	$\Delta H_a$ (kJ/mol)	$\Delta H_a$ (kJ/mol) ( Eq. 14 )
HCl 1M	21,56	19,07	19,04
MMI ( $7,5 \times 10^{-4}$ )	22,59	20,31	20,07

Au vu des résultats du tableau III. 5 nous remarquons que la valeur de l'énergie d'activation apparente en présence et en absence de cet inhibiteur reste presque inchangée, phénomène déjà décrit par Oguzie [61] et Abd El Rehim [62]. Ces auteurs proposent que lorsque l'énergie d'activation diminue ou reste inchangée pour

le système, en présence de l'inhibiteur par rapport à l'acide seul, la chimisorption peut avoir lieu.

Par ailleurs, nous constatons que la valeur de l'enthalpie d'activation de dissolution,  $\Delta H_a$ , du cuivre dans HCl 1M reste presque constante ( $\approx 20$  kJ/mol) lorsqu'on passe du milieu seul vers celui où il y a présence de l'inhibiteur. Ceci indique que la réaction de corrosion est la même dans tous les cas. De plus, nous remarquons que les valeurs de  $\Delta H_a$  tirées du graphe et à partir de la relation (IV. 15) sont en très bon accord.

### III. 4 Conclusion

L'étude gravimétrique et électrochimique de l'inhibition du cuivre en milieux HCl 1M et  $H_2SO_4$  0,5 M par le MMI a été réalisée. Les conclusions suivantes peuvent être tirées :

- Le pouvoir inhibiteur du MMI est moins important dans le cas du HCl 1 M que dans  $H_2SO_4$  0,5 M.
- La valeur de l'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration du composé testé et atteint 80,94% à  $10^{-4}$ M dans  $H_2SO_4$  0,5 M et 71,4% à  $10^{-3}$ M dans HCl 1M.
- L'analyse des courbes de polarisation montre que le MMI dans HCl a une action mixte alors qu'il présente un caractère cathodique dans  $H_2SO_4$  0,5 M.
- L'inhibiteur s'adsorbe à la surface du cuivre selon l'isotherme de Langmuir dans les deux milieux.
- Le MMI s'adsorbe chimiquement sur la surface de cuivre aussi bien dans HCl 1M que dans  $H_2SO_4$  0,5M. Les valeurs de  $\Delta G_{ads}$  sont plus grandes dans  $H_2SO_4$  0,5 M que dans HCl 1M. Ceci se peut être expliqué par la formation d'un complexe stable entre les ions du cuivre et les molécules du MMI en milieu acide sulfurique.
- Dans HCl 1M, l'étude de l'influence de la température confirme la nature chimisorptive de l'action du MMI sur la surface du cuivre bien que la physisorption ne soit pas tout à fait exclue.
- Les valeurs de l'efficacité inhibitrice estimées par les méthodes gravimétriques et électrochimiques sont en très bon accord.

## Références bibliographiques

- [1] R. Gasparac, C. R. Martin, E. S. Lisac et Z. Mandic, *J. Electrochem. Soc.*, 147 (2000) 991.
- [2] G. Schmitt, *Br. Corros. J.*, 19 (1984) 165.
- [3] A. Frignani, L. Tommesani, G. Brunoro, C. Monticelli et M. Fogagnolo, *Corros. Sci.*, 41 5 (1999) 1205.
- [4] L. Tommesani, G. Brunoro, A. Frignani, C. Monticelli et M. Dal Colle, *Corros. Sci.*, 39 (1997) 1221.
- [5] F. Zucchi, G. TrabANELLI et M. Fonsati, *Corros. Sci.*, 38 (1996) 2019.
- [6] S. Kertit, H. Essoufi, B. Hammouti et M. Benkaddour, *J. Chim. Phys.*, 95 (1998) 2070.
- [7] R. Salghi, L. Bazzi, B. Hammouti et S. Kertit, *Bulletin of electrochemistry*, 16 (2000) 272.
- [8] C. Fiaud, 8<sup>th</sup> Eur. Symp. On corrosion Inhibitors, *Ann. Univ. Ferrara*, 2 (1995) 929.
- [9] H. P. Lee et K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, 133 (1986) 2035.
- [10] F. K. Grundwell, *Electrochim. Acta*, 37 ( 1992 ) 2707.
- [11] G. K. Gomma, *J. Mater. Chem. Phys.*, 56 (1998) 27.
- [12] A. S. Fouda, I. S. Al-Naimi, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 127 (1991) 35.
- [13] A. S. Fouda, A. K. Mohamed et H. A. Mostafa, *J. Chim. Phys.*, 95 (1998) 45.
- [14] A. S. Fouda, M. M. Gouda, et S. I. Abd-El-Rahman, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 21 (2000) 1085.
- [15] G. Quartarone, G. Moretti, T. Bellomi, G. Capobianco et A. Zingales, *Corrosion*, 54 (1998) 606.
- [16] D. Tromans et R. H. Sun, *J. Electrochem. Soc.*, 138 (1991) 3235.
- [17] T. Aben et D. Tromans, *J. Electrochem. Soc.*, 142 ( 1995 ) 398.
- [18] A. K. P. Chu, A. J. Sukawa, *J. Electrochem. Soc.*, 116 (1969 ) 1188.
- [19] R. Walker. *Corrosion*, 31 (1975) 97.
- [20] G. Lewis, *Corros. Sci.*, 22 ( 1982 ) 7-579.
- [21] M. Ohsawa, W. Suetaka, *Corros. Sci.*, 19 (1978) 709.
- [22] F. Zucchi, G. TrabANELLI, C. Monticelli, *Corros. Sci.*, 38 (1996) 147.
- [23] G. Walter, *Corros. Sci.*, 26 (1986) 681.
- [24] C. W. Yan, H. C. Lin, C. N. Cao, *Electrochim. Acta*, 45 (2000) 2815.
- [25] D.-Q. Zhang, Li-X. Gao, G.-D. Zhou, *Corros. Sci.*, 46 (2004) 3031.

- [26] A. Dafali, B. Hammouti, A. Aouniti, R. Mokhliss, S Kertit, K. El Kacemi, *Ann. Chim. Sci. Mat.*, 25 (2000) 437.
- [27] Y.-S. Zhao, Z.-Z. Pang, *Wuli Huaxue Xuebao*, 19 (5) (2003) 419.
- [28] Y.-S. Zhao, Z.-Z. Pang, *Beijing Huagong Daxue Xuebao*, Ziran Kexueban, 30 (2003) 36.
- [29] O. Benali, L. Larabi, B. Tabti et Y. Harek, *Anti-corr. Meth. Mat.*, 52 (2005) 280
- [30] D. Tromons, R. Sun, *J. Electrochem. Soc.*, 38 (1991) 3235.
- [31] H. P. Lee, K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, 133 (1986) 2035.
- [32] A. D. Modestov, G. Zhou, H. Ge, B. H. Loo, *J. Electroanal. Chem.*, 380 (1995) 63.
- [33] A. L. Barcelle, J. C. Griess, *J. Electrochem. Soc.*, 120 (1973) 459.
- [34] T. Aben, D. Troman, *J. Electrochem. Soc.*, 142 (1995) 398.
- [35] M. B. Abou El Khir, I. A. Abdel Hamid, *Corros. Sci.*, 16 (1976) 169.
- [36] S. Sankarapavinasan, F. Pushpanaden, M. F. Ahmed, *Corros. Sci.*, 32 (1991) 193.
- [37] G. Moretti, F. Guidi, *Corros. Sci.*, 44 (2002) 1995.
- [38] W.H. Smyrl, *Copper dissolution Kinetics in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>* in: O'M. Bockris, B.E. Conway, E. Yeager, R. E. White (Eds), *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, vol. 4, Plenum, Press, New York, 1981, p 116.
- [39] E. Mattson, J.O'M. Bockris, *Trans. Faraday Soc.*, 55 (1959) 1586.
- [40] J. P. Diard, J. M. Le Canut, B. Le Garrec, C. Mantella, *Electrochim. Acta*, 43 (1998) 2469.
- [41] R. Gašparac, C. R. Martin E. Stupnišek-Lisac, *J. Electrochem. Soc.*, 147 (2000) 548.
- [42] F. K. Crundwell, *Electrochim. Acta*, 37 (1992) 2707.
- [43] H. Ma, S. Chen, L. Niu, S. Shang, S. Li, S. Zhao, Z. Quan, *J. Electrochem. Soc.*, 148 (2001) 208.
- [44] M. Hukovic-Metikos, R. Babic, Z. Grutac, *J. Appl. Electrochem.*, 32 (2002) 35.
- [45] F. Mansfeld, *Corrosion*, 37 (1981) 301.
- [46] E. McCafferty, *Corros. Sci.*, 39 (1997) 243.
- [47] Z. B. Stoynov, B. M. Grafov, B. Savova-Stoynova, V. V. Elkin, *Electrochemical Impedance*, Nanka, Moscow 1991.
- [48] F. B. Growcock, R. J. Jasinski, *J. Electrochem. Soc.*, 136 (1989) 2310.
- [49] M. Metikos-Hukovic, R. Babic, Z. Grubac, S. Brinic, *J. Appl. Electrochem.* 26 (1996) 443.

- [50] X. Wu, H. Ma, S. Chen, Z. Xu, A. Sui, *J. Electrochem. Soc.*, 146 (1999) 1847.
- [51] H. Ma, S. Chen, B. Yin, S. Zhao, X. Liu, *Corros. Sci.*, 45 (2003) 867.
- [52] S.-L. Li, Y.-G. Wang, S.-H. Chen, R. Yu, S.-B. Lei, H.-Y. Ma, D.-X. Lin, *Corros. Sci.*, 41 (1999) 1769.
- [53] J. D. Talati, D. K. Gandhi, *Corros. Sci.*, 23 (1983) 1315.
- [54] F. M. Donahue, K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, 112 (1965) 886.
- [55] E. Kamis, F. Belluci, R. M. Latanision, E. S. H.El-Ashry, *Corrosion*, 47 (1991) 677.
- [56] H.-L. Wang, H.-B. Fan, J.-S. Zheng, *Mater. Chem. Phys.*, 77 (2002) 655.
- [57] F. M. Bayoumi, W. A. Ghanem, *Mater. Lett.*, 59 (2005) 3806.
- [58] L. Larabi, O. Benali, M. Meklleche et Y. Harek, *Appli. Surf. Sci.*, 253 (2006) 1371.
- [59] S. Parhettiet, in *Chemical Kinetics*, Elsevier, NewYork, (1967) p.155.
- [60] E. Oguzie, G.N. Onuoha, A.I. Onuchukwu, *Mater. Chem. Phys.*, 89 (2005) 305.
- [61] S. S. Abd El Rehim, M. A. M. Ibrahim, K. E. Khalid, *Mater. Chem. Phys.*, 70 (2001) 268.
- [62] A. K. Mohamed, T. H. Raha, N. N. H. Moussa, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 127 (1990) 375.

# Chapitre V

# Chapitre V

**Etude de l'inhibition de la  
corrosion de l'acier laminé à froid  
en milieu acide par la  
N-naphtyl N'-phenylthiourée  
et la N,N'-diphenylthiourée**

## V. 1 Introduction

Il est connu que les aciers au carbone sont largement utilisés comme matériels de construction dans beaucoup d'industries à cause de leurs bonnes propriétés mécaniques et leur faible coût. Pour cela l'étude de l'inhibition de la corrosion de ces derniers en milieu acide par les composés organiques est un domaine de recherche très attractif à cause de l'utilisation large des solutions acides dans l'industrie. Les acides sont utilisés, entre autres, dans les bains de décapage des métaux et dans le nettoyage des installations industrielles [1]. La majorité des inhibiteurs acides sont des composés organiques contenant des hétéroatomes tels que l'azote, le soufre et l'oxygène [2-12]. Les composés utilisés comme inhibiteurs sont illimités, il s'agit par exemple des dérivés de triazole [1-5], des dérivés bipyrazoliques [6], des hydrazides aromatiques [7, 8], des agents tensio-actifs [9], des colorants organiques [10, 11], du poly(4-vinylpyridine) [12-15] et des composés organiques de type thiosemicarbazide [16-20].

Le but de ce travail est d'étudier l'efficacité inhibitrice de deux composés : la N-naphtyl N'-phenylthiourée (NPTU) et la N,N'-diphenylthiourée (DPTU) de la corrosion d'un acier laminé à froid dans le  $H_2SO_4$  0,5M et le  $HClO_4$  1M par la méthode gravimétrique, la polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Notre but majeur est de voir comment est influencé le pouvoir inhibiteur de la DPTU par le remplacement d'un groupe phényle par le groupe naphtyle.

## V.2 Conditions expérimentales

Les solutions corrosives sont des solutions de  $H_2SO_4$  0,5 M et de  $HClO_4$  1M. Le matériau utilisé est un acier laminé à froid de composition:  $C \leq 0,15\%$ ,  $Mn \leq 0,50\%$ ,  $P \leq 0,03\%$ ,  $S \leq 0,03\%$  et le reste du Fer.

Les échantillons d'acier sont préparés, selon la méthode décrite dans le chapitre II.

Le dispositif expérimental utilisé pour le tracé des courbes de polarisation et pour la réalisation des mesures d'impédance électrochimique est l'ensemble Potentiostat / Galvanostat PGZ 301 associé au logiciel «VoltaMaster 4». Le logiciel Z-view 2 est utilisé pour traiter les résultats d'impédance.

La figure V.1 représente les structures moléculaires des deux inhibiteurs testés dont la méthode de synthèse a été présentée dans le chapitre II.

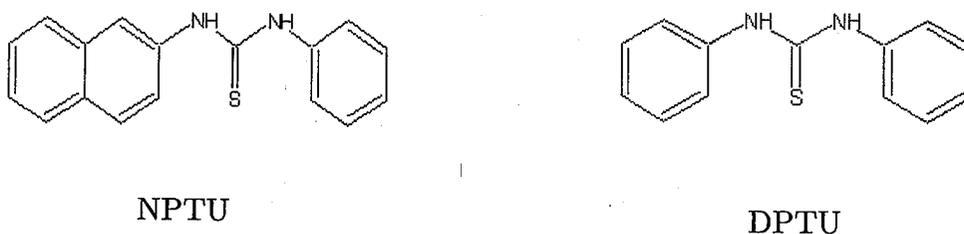


Figure V. 1 Structures moléculaires du NPTU et du DPTU

### V. 3. Résultats et discussions

#### V. 3. 1. Etude de l'addition de la N,N'-Diphénylthiouré (DPTU)

##### V. 3. 1. 1. Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation cathodique et anodique de l'acier en milieu  $H_2SO_4$  0,5 M et  $HClO_4$  1M à différentes concentrations en DPTU sont obtenues à la température  $30^\circ C$  et sont présentées sur les figures V.2 et V.3.

Les tableaux V.1 et V. 2 rassemblent les valeurs associées aux paramètres électrochimiques déterminées à partir de ces courbes ainsi que l'efficacité inhibitrice de corrosion.

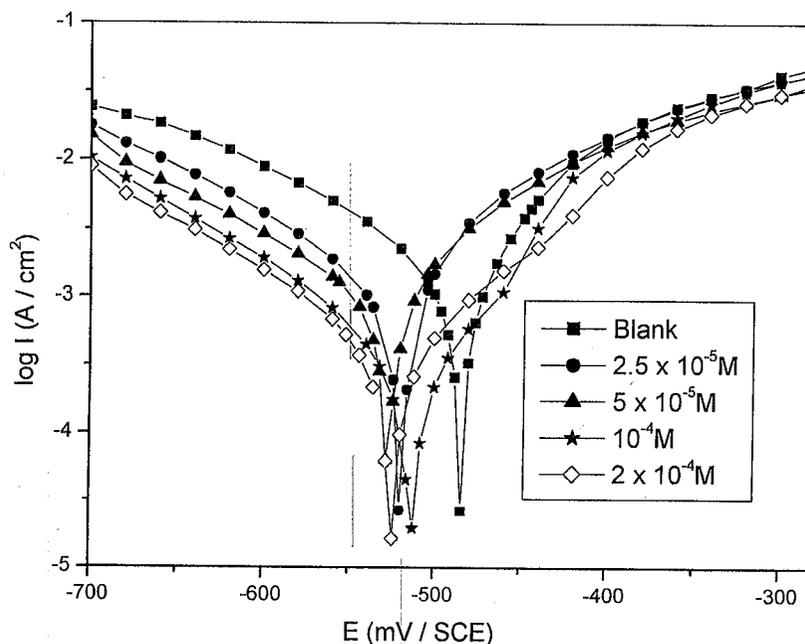


Figure V. 2. Courbes de polarisation de l'acier dans  $H_2SO_4$  0,5M contenant la DPTU à différentes concentrations.

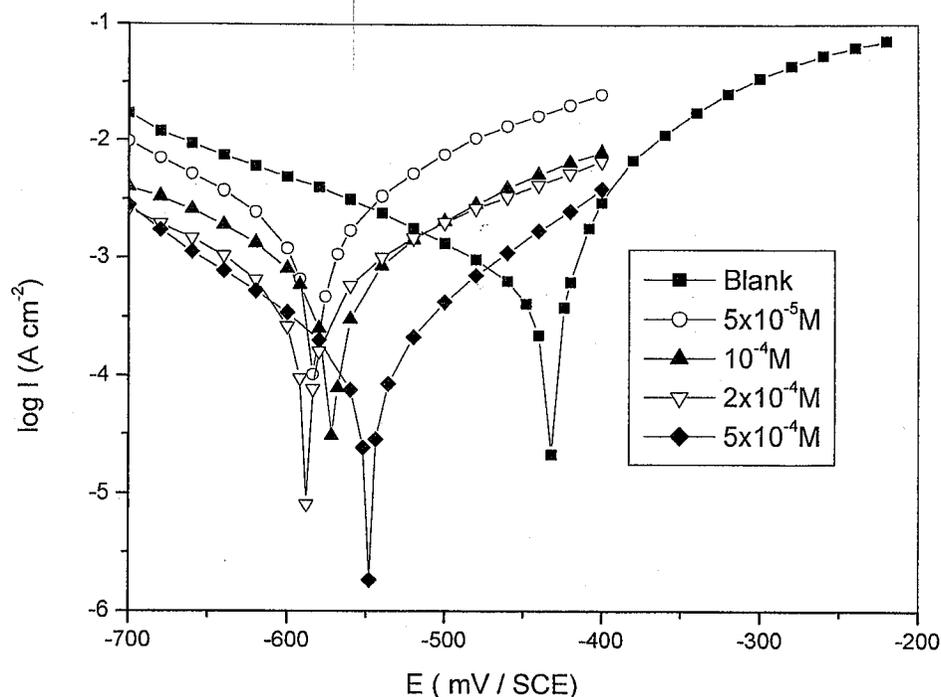


Figure V. 3. Courbes de polarisation de l'acier dans  $\text{HClO}_4$  1M contenant la DPTU à différentes concentrations.

Tableau V. 1. Les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice pour différentes concentrations de DPTU concernant la corrosion de l'acier dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M.

Conc. (M)	$-E_{\text{corr}}$ (mV/SCE)	$I_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A cm}^{-2}$ )	$b_c$ (mV $\text{dec}^{-1}$ )	$R_p$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$P_I$ (%)	$P_R$ (%)
Blanc	490	2140	179	10.6	---	---
$2,5 \times 10^{-5}$	520	1550	172	16.3	27,6	35,0
$5 \times 10^{-5}$	520	1130	167	21.6	47,2	50,9
$1 \times 10^{-4}$	511	480	143	52.4	77,6	79,8
$2 \times 10^{-4}$	525	420	152	54.0	80,4	80,4

Tableau V. 2. Les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice pour différentes concentrations de DPTU concernant la corrosion de l'acier dans HClO<sub>4</sub> 1M

Conc.	- E <sub>corr</sub>	I <sub>corr</sub>	b <sub>c</sub>	R <sub>p</sub>	P <sub>Icorr</sub>	P <sub>R</sub>
(M)	(mV/SCE)	(μA cm <sup>-2</sup> )	(mV dec <sup>-1</sup> )	(Ω cm <sup>2</sup> )	(%)	(%)
Blanc	432	489	153	63	---	---
5 x 10 <sup>-5</sup>	584	1585	157	14	-69,1	-77,8
1 x 10 <sup>-4</sup>	572	830	155	36	-41,1	-42,8
2 x 10 <sup>-4</sup>	588	521	157	48	-06,1	-23,8
5 x 10 <sup>-4</sup>	548	251	130	143	48,7	55,9

A partir des données expérimentales il en découle :

- Les courbes de polarisation cathodique se présentent sous forme de droites indiquant que la réaction de réduction de H<sup>+</sup> à la surface de l'acier se fait selon le mécanisme d'activation pure. Les densités de courant cathodique diminuent avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur.
- Dans le cas du HClO<sub>4</sub> 1M la DPTU stimule la corrosion pour les faibles concentrations, il ne devient efficace qu'à partir d'une concentration égale à 5x10<sup>-4</sup> M.
- Dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M la densité de courant de corrosion diminue avec la concentration en DPTU. En outre, nous remarquons que pour les faibles concentrations de DPTU les courants anodiques sont plus élevés en valeur que ceux observés dans la solution d'acide seul. Ce phénomène peut être expliqué par le fait que les composés organiques contenant du soufre ont un double effet. D'une part, ils peuvent s'adsorber chimiquement sur les sites actifs de la surface du fer et des aciers et empêchent donc la corrosion de ces derniers. D'autre part, certaines des ces composés peuvent se décomposer et donner le dégagement de H<sub>2</sub>S, qui accélère la corrosion du fer et de l'acier dans les solutions acides [21]. Ainsi, quand la concentration de la DPTU dans la solution est assez basse, la dissolution anodique de l'acier est accélérée par le H<sub>2</sub>S provenant de la décomposition de ce composé [22].

- Dans le domaine anodique et à partir d'un certain potentiel, la présence de la DPTU ne change pas les caractéristiques courant-potentiel dans  $H_2SO_4$  0,5M. Le mode d'action de la DPTU dépend seulement de la nature du substrat. Ce phénomène d'inhibition observé est généralement associé à la formation d'une couche bidimensionnelle de l'inhibiteur adsorbé à la surface de l'électrode [23].
- L'addition de la DPTU ne fait que varier très légèrement les valeurs de  $b_c$ . Cela montre que cet inhibiteur n'agit pas sur le mécanisme de la réduction d'hydrogène et qu'il s'adsorbe à la surface du métal par un simple blocage des sites actifs. Par contre, sa présence déplace considérablement les valeurs de  $E_{corr}$ , ce qui suggère qu'il est un inhibiteur anodique que ce soit dans  $H_2SO_4$  0,5 M ou dans  $HClO_4$  1M.
- L'efficacité inhibitrice augmente lorsque la concentration de l'inhibiteur croît et atteint une valeur maximale égale à 80,4 % pour une concentration égale à  $2 \times 10^{-4}$  en DPTU dans  $H_2SO_4$  0,5M et atteint une valeur de 48,7 % pour une concentration égale à  $5 \times 10^{-4}$  en DPTU dans  $HClO_4$  1 M.
- La technique de polarisation linéaire a été réalisée dans les deux milieux en absence et en présence de la DPTU à différentes concentrations. Les valeurs de  $R_p$  et celles de l'efficacité inhibitrice qui en découlent montrent que le  $R_p$  et P% augmentent avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur pour atteindre respectivement  $54 \Omega \text{ cm}^2$  et 80,4% à  $2 \times 10^{-4}$  M dans  $H_2SO_4$  0,5 M et  $143 \Omega \text{ cm}^2$  et 55,9% à  $2 \times 10^{-4}$  M dans  $HClO_4$  1 M.

### V. 3. 1. 2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les figures V.4 et V.5 représentent les diagrammes de Nyquist de l'acier laminé à froid dans  $H_2SO_4$  0,5 M et  $HClO_4$  1M en absence et en présence de l'inhibiteur DPTU.

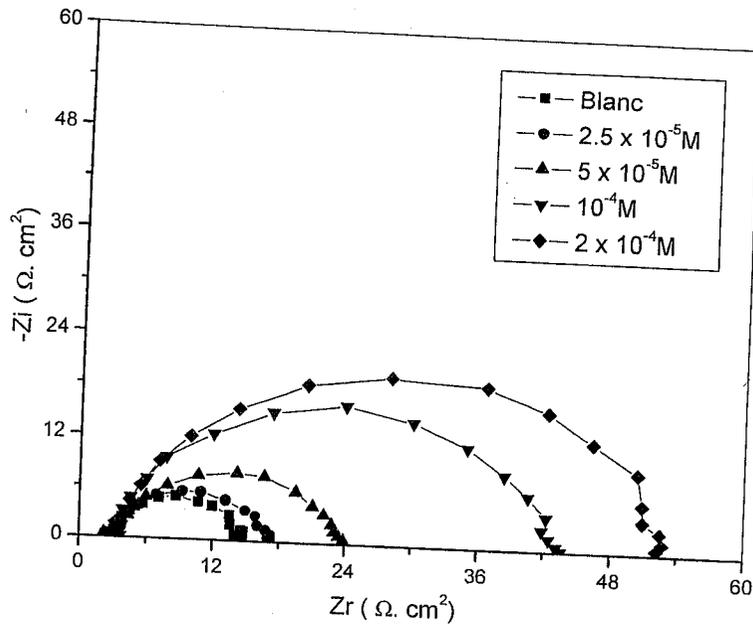


Figure V. 4. Effet de la concentration de la DPTU sur les diagrammes de Nyquist de l'acier laminé à froid dans  $H_2SO_4$  0,5M

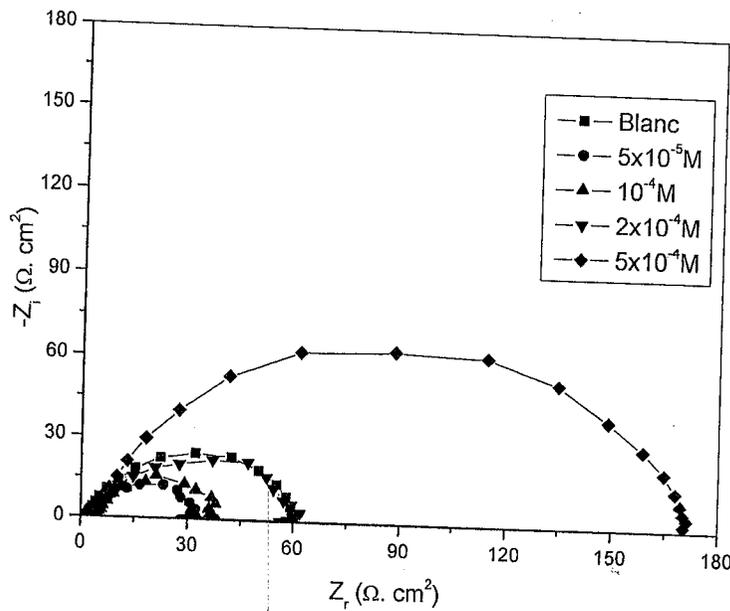


Figure V. 5. Effet de la concentration de la DPTU sur les diagrammes de Nyquist de l'acier laminé à froid dans  $HClO_4$  1M.

Nous remarquons, pour toutes les concentrations utilisées, la présence d'une seule boucle capacitive correspondante à la résistance de transfert de charge. A partir de ces diagrammes réalisés aux potentiels d'abandon, nous avons pu accéder aux valeurs de la résistance de transfert de charges,  $R_t$ , et de la capacité de la

double couche,  $C_{dl}$ , et par conséquent à l'efficacité inhibitrice de la DPTU dans les conditions opératoires utilisées. Les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux V. 3 et V.4.

Tableau V. 3. Paramètres d'impédance relatifs à la corrosion de l'acier laminé à froid dans  $H_2SO_4$  0,5 M contenant la DPTU à différentes concentrations à  $T = 30^\circ C$ .

Conc. (M)	$R_t$ ( $\Omega cm^2$ )	$Q$ ( $\Omega^{-1}cm^{-2} s^n$ )	$n$	$C_{dl}$ ( $\mu F cm^{-2}$ )	P (%)
Blanc	12,5	$13,5 \times 10^{-5}$	0,88	57	----
$2,5 \times 10^{-5}$	16,5	$15,3 \times 10^{-5}$	0,86	58	32
$5 \times 10^{-5}$	23,8	$12,2 \times 10^{-5}$	0,86	48	47,5
$1 \times 10^{-4}$	44,5	$7,2 \times 10^{-5}$	0,86	38	71,9
$2 \times 10^{-4}$	52,8	$7,1 \times 10^{-5}$	0,87	31	76,3

Tableau V. 4. Paramètres d'impédance relatifs à la corrosion de l'acier laminé à froid dans  $HClO_4$  1 M contenant la DPTU à différentes concentrations.

Conc. (M)	$R_t$ ( $\Omega cm^2$ )	$Q$ ( $\Omega^{-1}cm^{-2} s^n$ )	$n$	$C_{dl}$ ( $\mu F cm^{-2}$ )	P (%)
Blanc	59	$21,8 \times 10^{-5}$	0,85	103	----
$5 \times 10^{-5}$	8	$18,8 \times 10^{-5}$	0,87	71,2	-86,4
$1 \times 10^{-4}$	33	$5,2 \times 10^{-5}$	0,90	25,6	-44,1
$2 \times 10^{-4}$	55	$3,6 \times 10^{-5}$	0,87	14,2	-06,8
$5 \times 10^{-4}$	170	$7,2 \times 10^{-5}$	0,86	35,0	65,3

Nous remarquons que les résultats trouvés par cette technique sont en bon accord avec ceux trouvés par la méthode potentiodynamique.

### V. 3. 2 Etude de l'addition de la N-Naphtyl N'-Phénylthiourée (NPTU)

Cette étude a été faite dans le but de comparer le pouvoir inhibiteur de la DPTU à celui de la N-naphtyl N'-phénylthiourée (NPTU).

#### V. 3. 2. 1. Etude gravimétrique

L'étude de l'effet inhibiteur de la NPTU sur la corrosion de l'acier laminé à froid dans les deux milieux  $H_2SO_4$  0,5M et  $HClO_4$  1M est effectuée à  $30^\circ C$ , par

gravimétrie, la durée d'immersion étant de deux heures. Le tableau V. 5 regroupe les valeurs des vitesses de corrosion ainsi que les valeurs, exprimées en pourcentage, de l'efficacité inhibitrice calculées par des mesures de perte de masses pour les différentes concentrations de la NPTU dans les deux acides considérés.

D'après ce tableau nous remarquons, que l'efficacité inhibitrice de la NPTU augmente avec sa concentration. Ainsi, dans les deux milieux étudiés, on obtient le maximum d'efficacité, qui est de 94,5 % pour une concentration de  $2 \times 10^{-4}$  M en NPTU dans  $H_2SO_4$  0,5M et de 88,1 % pour une concentration de  $2,5 \times 10^{-4}$  M dans  $HClO_4$  1M.

L'inhibition de la corrosion de l'acier laminé à froid par la NPTU dans les deux milieux peut être expliquée en termes d'adsorption sur la surface du métal. Ce processus est facilité par la présence d'orbitales vacante de faible énergie dans l'atome de fer. De plus, la formation en milieu acide d'espèces chargées positivement facilite l'adsorption de ces dernières via des interactions électrostatiques avec la surface du métal. Nous constatons, par ailleurs, que la NPTU est plus efficace dans  $H_2SO_4$  0,5 M que dans  $HClO_4$  1M.

Tableau V. 5 Valeurs de l'efficacité inhibitrice de la NPTU, à différentes concentrations, vis-à-vis de la corrosion de l'acier laminé à froid dans  $H_2SO_4$  0,5 M et  $HClO_4$  1M à 30 ° C

	Conc. (M)	$W_{corr}$ (mg cm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )	P (%)
$H_2SO_4$ 0,5 M	Blanc	0,850	-----
	$5 \times 10^{-5}$	0,094	88,90
	$1 \times 10^{-4}$	0,058	93,20
	$2 \times 10^{-4}$	0,047	94,50
$HClO_4$ 1M	Blanc	0,420	-----
	$5 \times 10^{-5}$	0,072	82,30
	$1 \times 10^{-4}$	0,057	86,43
	$2,5 \times 10^{-4}$	0,050	88,10

### V. 3. 2. 2. Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation en mode potentiodynamique de la NPTU sont déterminées à la température 30 ° C. Les figures V.6 et V. 7 représentent respectivement les courbes de polarisation cathodiques et anodiques dans  $H_2SO_4$  0,5M et  $HClO_4$  1M.

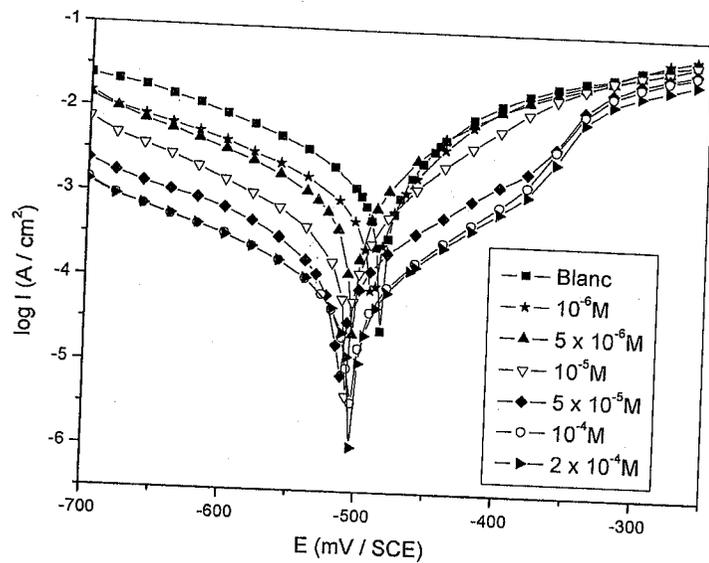


Figure V. 6. Courbes de polarisation de l'acier dans  $H_2SO_4$  0,5M contenant la NPTU à différentes concentrations.

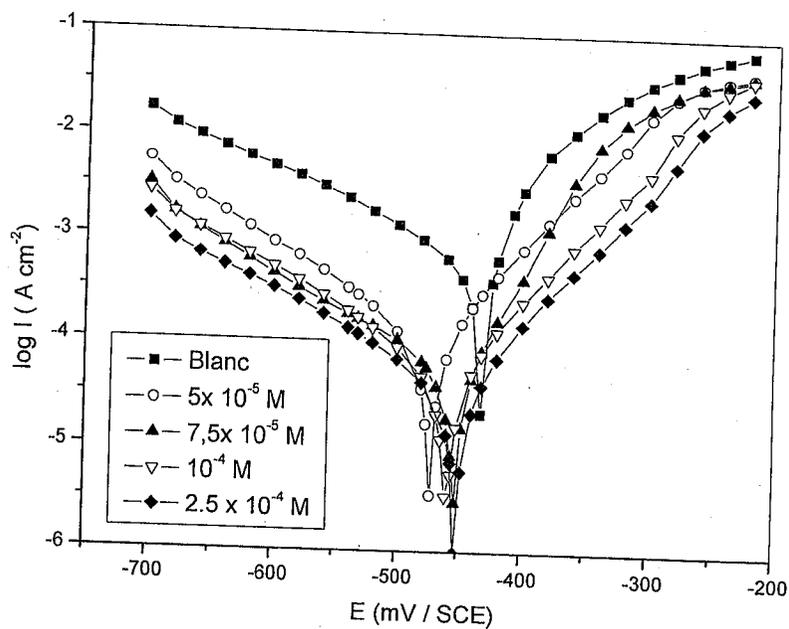


Figure V. 7. Courbes de polarisation de l'acier dans  $HClO_4$  1M contenant la NPTU à différentes concentrations.

Les tableaux V. 6 et V. 7 résument les paramètres électrochimiques déterminés à partir de ces courbes pour différentes concentrations de la NPTU dans les deux milieux acides,  $H_2SO_4$  0,5 M et  $HClO_4$  1M.

Tableau V. 6. Paramètres électrochimiques de l'acier laminé à froid dans  $H_2SO_4$  0,5 M sans et avec addition de la NPTU à différentes concentrations et à 30 ° C.

Conc. (M)	$E_{corr}$ (mV/SCE)	$I_{corr}$ ( $\mu A\ cm^{-2}$ )	$b_c$ (mV dec <sup>-1</sup> )	$R_p$ ( $\Omega\ cm^2$ )	$P_I$ (%)	$P_R$ (%)
Blanc	-490	2140	179	10,6	---	---
1 x10 <sup>-6</sup>	-490	955	180	27,3	55,4	61,2
5 x10 <sup>-6</sup>	-500	758	164	30,8	65,6	65,5
1 x10 <sup>-5</sup>	-505	390	160	62,1	81,8	83
5 x10 <sup>-5</sup>	-510	224	183	140	89,5	92,4
1 x10 <sup>-4</sup>	-503	95,5	178	267,3	95,5	96
2 x10 <sup>-4</sup>	-505	85	179	297,2	96	96,4

Tableau V. 7. Paramètres électrochimiques de l'acier laminé à froid dans  $HClO_4$  1 M sans et avec addition de la NPTU à différentes concentrations et à 30 ° C.

Conc. (M)	$-E_{corr}$ (mV/SCE)	$I_{corr}$ ( $\mu A\ cm^{-2}$ )	$b_c$ (mV dec <sup>-1</sup> )	$R_p$ ( $\Omega\ cm^2$ )	$P_{Icorr}$ (%)	$P_R$ (%)
Blanc	432	489	153	63	---	---
5 x10 <sup>-5</sup>	468	112	145	230	77,1	72,6
7,5x10 <sup>-5</sup>	452	57	159	372	88,3	83,1
1x10 <sup>-4</sup>	460	38	152	442	92,2	85,7
2,5 x10 <sup>-4</sup>	452	35	152	892	92,8	92,9

Ces résultats expérimentaux suscitent quelques remarques :

- Les courbes de polarisation cathodiques dans les deux milieux se présentent sous forme de droites indiquant que la réaction de réduction de l'hydrogène à la surface de l'acier se fait selon un mécanisme d'activation pure.

- Dans le domaine cathodique, les densités de courant diminuent en fonction de l'augmentation de la concentration en inhibiteur.

- L'addition de la NPTU dans les deux milieux modifie légèrement la valeur de la pente cathodique  $b_c$ , suggérant que l'inhibiteur influe très peu sur le mécanisme de réduction de l'hydrogène sur la surface de l'acier.

- Dans le domaine anodique, l'action de la NPTU dans  $H_2SO_4$  0,5M se traduit par une diminution des courants. Aux potentiels supérieurs à -370 mV, la NPTU n'a

plus d'effet sur les courbes anodiques. Ce résultat montre que l'action inhibitrice de la NPTU dépend du potentiel. Le potentiel à partir duquel l'inhibiteur a peu d'effet, représente le potentiel d'impolarisabilité ( $E_u$ ) d'après Heusler et Cartledge [24] ou le potentiel de désorption ( $E_d$ ) d'après Bartos et Hackerman [25].  $E_u$  indique le début de la désorption des espèces adsorbées à la surface [26].

- Il apparaît que, la NPTU a un effet cathodique et anodique, c'est-à-dire qu'il est un inhibiteur mixte dans  $H_2SO_4$  0,5 M. Par contre, dans  $HClO_4$  1M, la présence de la NPTU diminue plus fortement les densités de courant cathodiques que celles anodiques. Donc, l'inhibition de la corrosion de l'acier laminé à froid est principalement sous contrôle cathodique dans  $HClO_4$  1M.

- L'efficacité inhibitrice de la NPTU augmente avec la concentration et atteint une valeur maximale qui est de l'ordre de 96 % dans  $H_2SO_4$  0,5M et 93% dans  $HClO_4$  1M.

- Enfin, d'après ces deux tableaux nous remarquons que les valeurs de la résistance de polarisation  $R_p$  pour les différentes concentrations dans les deux milieux augmentent lorsque la concentration en inhibiteurs croît. Par ailleurs les valeurs de l'efficacité inhibitrice déterminée, à partir des valeurs de  $R_p$  sont en très bon accord avec celles déterminées à partir du courant de corrosion. Il s'avère, par ailleurs, que la NPTU est plus efficace dans  $H_2SO_4$  0,5M que dans  $HClO_4$  1M.

### V. 3. 1. 3. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les figures V.8 et V. 9 présentent les digrammes d'impédance de l'interface acier/solution, au potentiel de corrosion dans respectivement  $H_2SO_4$  0,5M et  $HClO_4$  1M contenant la NPTU à différentes concentrations.

Nous observons que ces diagrammes ne sont pas des demi-cercles parfaits. L'écart est attribué à la dispersion des fréquences [27, 28]. Nous remarquons également la présence d'un seul arc capacitif. Un tel comportement montre que la corrosion de l'acier est contrôlée par un processus de transfert de charges et que la présence des inhibiteurs n'altère aucunement le mécanisme de dissolution de l'acier dans  $H_2SO_4$  0,5M et dans  $HClO_4$  1M.

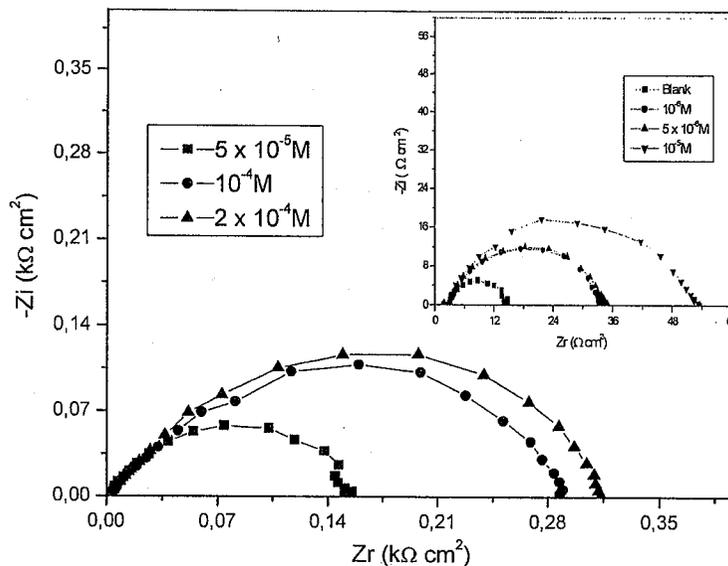


Figure V. 8. Effet de la concentration de la NPTU sur les diagrammes de Nyquist de l'acier laminé à froid dans  $H_2SO_4$  0,5M

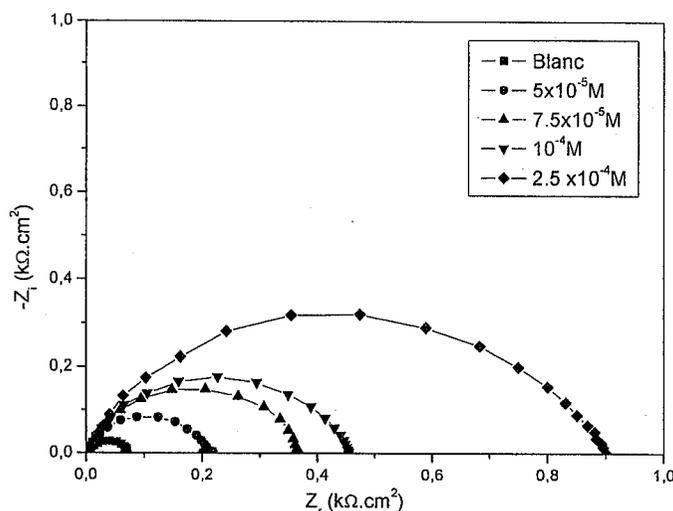


Figure V. 9. Effet de la concentration de la NPTU sur les diagrammes de Nyquist de l'acier laminé à froid dans  $HClO_4$  1M.

Les caractéristiques électrochimiques telles que la résistance de transfert de charges et la capacité de la double couche ainsi que les valeurs de l'efficacité inhibitrice déduites des diagrammes de Nyquist sont regroupées dans les tableaux V. 4 et V. 5. Les valeurs obtenues sont significatives. Nous observons une augmentation de la résistance de transfert de charges et une diminution de la capacité de la double couche avec l'augmentation de la concentration de la NPTU dans les deux milieux.

La diminution de  $C_{dl}$  est associée à l'adsorption des molécules organiques sur la surface de l'acier [28, 29]. En effet, plus l'inhibiteur s'adsorbe en quantité croissante, plus l'épaisseur du dépôt organique augmente et plus la capacité de la double couche diminue conformément à la relation qui lie cette dernière à l'épaisseur [28, 30].

Tableau V. 8. Paramètres d'impédance relatifs à la corrosion de l'acier laminé à froid dans  $H_2SO_4$  0,5 M contenant la NPTU à différentes concentrations.

Conc. (M)	$R_t$ ( $\Omega\text{ cm}^2$ )	$Q$ ( $\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{ s}^n$ )	$n$	$C_{dl}$ ( $\mu\text{F cm}^{-2}$ )	P (%)
Blanc	12,5	$13,5 \times 10^{-5}$	0,88	57	----
$1 \times 10^{-6}$	32	$16,6 \times 10^{-5}$	0,83	57	60,9
$5 \times 10^{-6}$	35	$15,9 \times 10^{-5}$	0,82	46	64,3
$1 \times 10^{-5}$	52,6	$17,3 \times 10^{-5}$	0,78	17	76,2
$5 \times 10^{-5}$	155	$6,28 \times 10^{-5}$	0,78	14	91,3
$1 \times 10^{-4}$	288	$4,28 \times 10^{-5}$	0,79	13	95,7
$2 \times 10^{-4}$	313	$3,76 \times 10^{-5}$	0,81	13	96

Tableau V. 9. Paramètres d'impédance relatifs à la corrosion de l'acier laminé à froid dans  $HClO_4$  1M contenant la NPTU à différentes concentrations.

Conc. (M)	$R_t$ ( $\Omega\text{ cm}^2$ )	$Q$ ( $\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{ s}^n$ )	$n$	$C_{dl}$ ( $\mu\text{F cm}^{-2}$ )	P (%)
Blanc	59	$21,8 \times 10^{-5}$	0,85	103	----
$5 \times 10^{-5}$	208	$4,84 \times 10^{-5}$	0,87	24,3	71,6
$7,5 \times 10^{-5}$	368	$4,66 \times 10^{-5}$	0,86	24	83,9
$1 \times 10^{-4}$	450	$3,16 \times 10^{-5}$	0,84	14,0	86,9
$2,5 \times 10^{-4}$	881	$2,50 \times 10^{-5}$	0,81	10,2	93,3

D'autre part, les figures V. 10 et V. 11 représentent les taux d'inhibition en fonction de la concentration de la NPTU dans respectivement  $H_2SO_4$  0,5M et  $HClO_4$  1M. Ces figures montrent clairement que les résultats trouvés par la méthode gravimétrique et les mesures électrochimiques sont en bon accord.

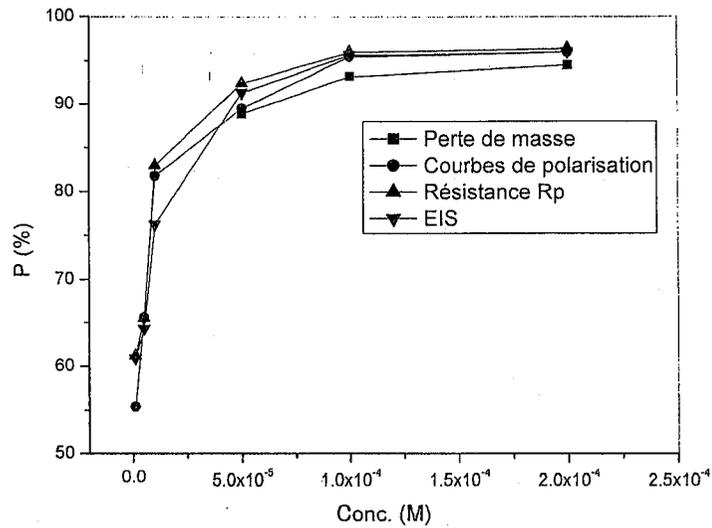


Figure V.10 : Variations de l'efficacité inhibitrice du NPTU en fonction de la concentration dans  $H_2SO_4$  0,5 M obtenues par les différentes méthodes d'étude.

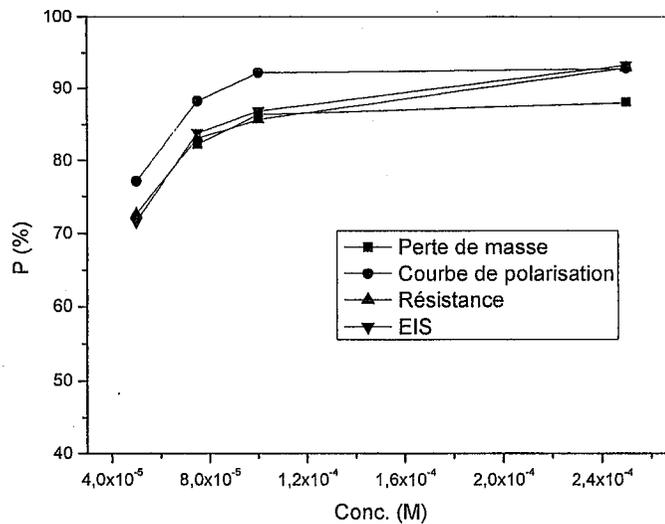


Figure V.11 : Variations de l'efficacité inhibitrice du NPTU en fonction de la concentration dans  $HClO_4$  1 M obtenues par les différentes méthodes d'étude.

#### V. 4. Influence de la température

La température a un très grand effet sur la vitesse de la corrosion électrochimique des métaux. En milieu neutre, par exemple la température a un effet favorable sur la surtension de la réaction de réduction de l'oxygène et sur sa vitesse de diffusion. Cependant, elle provoque une diminution de la solubilité.

En milieu acide (dépolérisation par l'hydrogène), la vitesse de corrosion croît d'une façon exponentielle avec la température à cause de la diminution de la surtension du dégagement d'hydrogène.

En somme, la température peut modifier les interactions entre l'électrode et la solution en absence et en présence des inhibiteurs organiques. Afin d'établir le mécanisme d'inhibition et de déterminer l'énergie d'activation, nous avons effectué des mesures potentiodynamiques de l'acier laminé à froid dans  $H_2SO_4$  0,5M et le  $HClO_4$  1M en présence et en absence de la NPTU à une concentration de  $10^{-4}M$ , à différentes températures comprises entre 25 et 50 °C. Il est à noter que le choix de la concentration de  $10^{-4}M$  en NPTU a été fait sur la base qu'à cette concentration, l'efficacité est déjà importante.

Les résultats obtenus à partir des courbes de polarisation de l'acier sans et avec ajout du composé testé sont regroupés dans les tableaux V. 11 et V 12.

Tableau V. 11 : Influence de la température sur les paramètres électrochimiques de l'acier en milieu  $H_2SO_4$  0,5 M en absence et en présence de la NPTU en  $10^{-4}M$

	T (K)	$E_{corr}$ (mV / SCE)	$I_{corr}$ ( $\mu A\ cm^{-2}$ )	$b_c$ (mV dec-1)	P (%)
Blanc	25	-488	851	163	----
	30	-490	2140	179	----
	40	-500	9770	210	----
	50	-483	12300	270	----
NPTU	25	-485	45	148	94,7
	30	-503	95,5	178	95,5
	40	-490	141	185	98,6
	50	-485	158,4	192	98,7

A partir de ces résultats nous pouvons faire les remarques suivantes :

- o Les valeurs des pentes des droites de Tafel cathodiques ( $b_c$ ) varie dans le milieu  $H_2SO_4$  0,5 M montrant que la réduction des ions  $H^+$  à la surface du métal change de mécanisme, tandis que dans le milieu  $HClO_4$  1M la variation des valeurs de  $b_c$  est relativement faible montrant que la réduction des ions  $H^+$  à la surface de l'acier se fait toujours selon le même mécanisme d'activation pure dans tout le domaine de température étudié.

- Il ressort de ce tableau que quelque soit le milieu, la densité du courant de corrosion augmente considérablement avec l'augmentation de la température surtout en absence de l'inhibiteur.

Tableau V. 12 : Influence de la température sur les paramètres électrochimiques de l'acier en milieu  $\text{HClO}_4$  1M en absence et en présence de la NPTU à  $10^{-4}\text{M}$

T (K)	$-E_{\text{corr}}$ (mV/SCE)	$I_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A cm}^{-2}$ )	$b_c$ (mV dec <sup>-1</sup> )	P (%)	
Blanc	25	432	209	173	---
	30	432	489	153	---
	40	435	1620	168	---
	50	463	4256	166	---
$1 \times 10^{-4}$	25	442	26	159	87,6
	30	460	38	152	92,2
	40	452	78	152	95,2
	50	447	110	150	97,4

De plus, il est intéressant de souligner que le fait que l'efficacité inhibitrice (P%) augmente avec la température est expliqué comme étant dû aux interactions spécifiques très plausibles entre la surface du l'acier laminé à froid et l'inhibiteur [31]. D'autres chercheurs [32] estiment que l'augmentation de l'efficacité inhibitrice avec la température est causée essentiellement par le changement dans la nature d'adsorption : à basses températures l'inhibiteur est adsorbé physiquement tandis que la chimisorption est favorisée lorsque la température augmente. Le même phénomène est expliqué [33] comme étant dû à l'augmentation du taux de recouvrement de la surface par l'inhibiteur. Par conséquent, à un degré de recouvrement de surface élevé, la diffusion à travers la couche contenant l'inhibiteur et les produits de corrosion devient l'étape déterminante du processus de dissolution du métal. De leur côté, Singh et coll [34] considèrent que l'augmentation de la température produit une croissance de la densité électronique autour des centres d'adsorption, ce qui explique l'augmentation de l'efficacité inhibitrice.

Dans le but de déterminer l'énergie d'activation apparente, nous avons tracé la variation du logarithme de la densité de courant en fonction de l'inverse de la

température. Les figures V.12 et V.13 montrent que cette variation est sensiblement linéaire (les coefficients de corrélation sont supérieurs à 0,98).

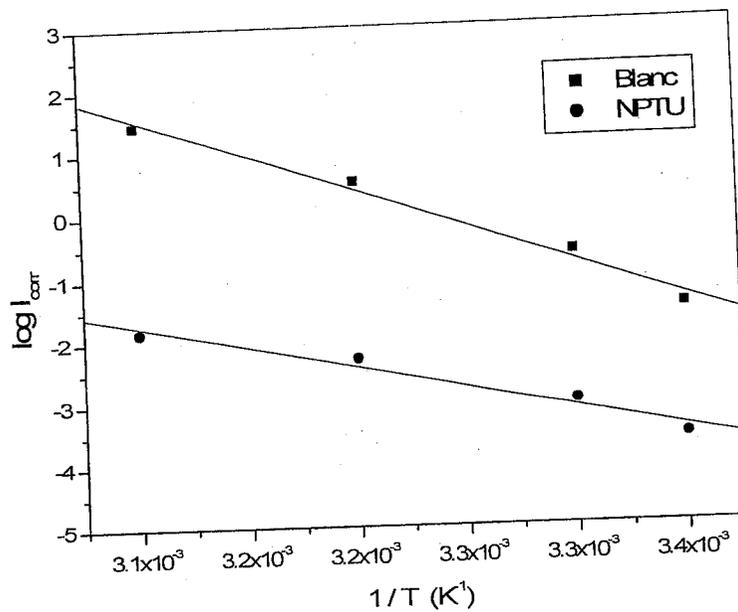


Figure V. 12. Droites d' Arrhénius tracées à partir des valeurs de la densité de corrosion de l'acier à différentes températures dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M pour une concentration égale à 10<sup>-4</sup>M en NPTU

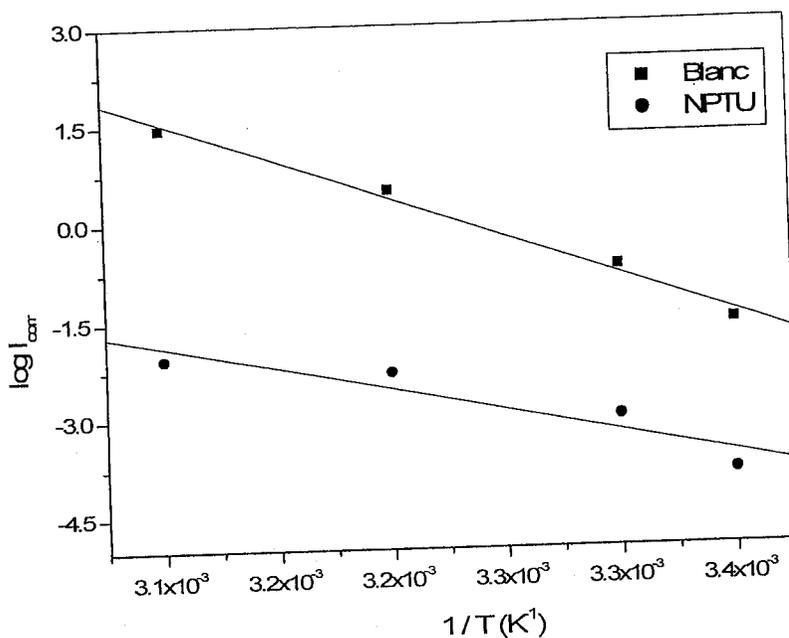


Figure V. 13. Droites d' Arrhénius tracées à partir des valeurs de la densité de corrosion de l'acier à différentes températures dans HClO<sub>4</sub> 1M pour une concentration égale à 10<sup>-4</sup>M en NPTU.

Les valeurs des pentes des droites obtenues nous ont permis de calculer les différentes énergies d'activations apparentes  $E_a$  (tableau V.13) en utilisant l'équation d'Arrhénius.

Tableau IV. 13. Valeurs de  $E_a$  de la corrosion de l'acier dans les deux milieux en absence et en présence de  $10^{-4}$  M de NPTU

milieu	Conc. (M)	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
	Blanc	77,87
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M	10 <sup>-4</sup> M	33,36
	Blanc	97.90
HClO <sub>4</sub> 1 M	10 <sup>-4</sup> M	48.64

D'après Radovici [35] les inhibiteurs sont classés, selon l'effet de la température en trois groupes :

- Le premier groupe est formé à partir des inhibiteurs dont l'efficacité inhibitrice diminue lorsque la température augmente. La valeur de l'énergie d'activation apparente ( $E_a$ ) augmente en présence d'inhibiteur par rapport à la solution agressive seule.
- Le deuxième groupe d'inhibiteurs est caractérisé par une efficacité inhibitrice indépendante de la variation de la température. L'énergie d'activation apparente ne change pas et reste constante.
- Le troisième groupe d'inhibiteurs concerne ceux dont l'efficacité inhibitrice augmente avec la température. Ici  $E_a$  du processus de corrosion diminue en présence des inhibiteurs de ce type. Ceci témoigne, d'après l'auteur de l'existence d'un type d'adsorption spécifique des inhibiteurs.

De plus, Szauer, Brandt et Foroulis [36,37] considèrent que la faible énergie d'activation du processus de corrosion en présence de l'inhibiteur en comparaison avec celle en son absence est attribuée à la chimisorption contrairement à l'adsorption physique qui, généralement, est accompagnée par une augmentation de  $E_a$  en présence des inhibiteurs. Ainsi, l'inhibiteur NPTU fait partie du troisième groupe dont le mode de fixation sur la surface de métal est caractérisé par une chimisorption que ce soit dans l'acide sulfurique ou dans l'acide perchlorique.

## V. 5. Isotherme d'adsorption

Les bons résultats obtenus avec la NPTU concernant l'inhibition de la corrosion de l'acier laminé à froid en milieu  $H_2SO_4$  0,5 M et  $HClO_4$  1M, sont attribués à la présence des groupements donneurs d'électrons (groupement C=S, les groupements naphthyle et phényle) dans sa structure moléculaire. Il s'agit alors d'un phénomène de synergie intramoléculaire entre les différents groupements donneurs d'électrons [38].

La présence des paires d'électrons libres sur les atomes de soufre, d'azote et des électrons  $\pi$  des groupements naphthyle et phényle facilite l'adsorption de l'inhibiteur. L'adsorption de la NPTU à la surface de l'acier est effectuée par l'établissement de liaison de type «donneur- accepteur» entre les orbitales « d » insaturées du fer et les doublets d'électrons libres des atomes S, N et les électrons  $\pi$  des doubles liaisons.

Le taux de recouvrement,  $\theta$ , pour différentes concentrations en NPTU dans les deux milieux est évalué par les mesures électrochimiques en utilisant les équations suivantes :

- dans le milieu  $H_2SO_4$  0,5 M [39] :

$$\theta = \frac{R'_t - R_t}{R_t} \quad (V. 1)$$

où  $R'_t$  et  $R_t$  représentent respectivement les résistances de transfert de charge en présence et en absence de l'inhibiteur.

- dans le milieu  $HClO_4$  1M [40] :

$$\theta = \frac{I_{\text{corr}} - I'_{\text{corr}}}{I_{\text{corr}}} \quad (V. 2)$$

où  $I_{\text{corr}}$  et  $I'_{\text{corr}}$  représentent respectivement les courants de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur.

Les valeurs du taux de recouvrement de surface ( $\theta$ ) sont présentées graphiquement selon l'isotherme d'adsorption convenable. Les courbes  $C/\theta$  en fonction de la concentration de la NPTU et de la DPTU (Figure V. 14 et V. 15) se présentent sous forme de droites de pentes proches de l'unité montrant que l'isotherme de Langmuir est vérifiée [41].

froid que le DPTU. De plus nous remarquons que l'adsorption de la NPTU est favorisée dans  $H_2SO_4$  0,5M que dans  $HClO_4$  1M. Ainsi, on peut conclure que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'accroissement du coefficient d'adsorption ou plus l'adsorption des molécules organiques est importante, plus l'acier présente une bonne résistance à la corrosion en milieu acide.

D'autre part, l'enthalpie libre d'adsorption  $\Delta G_{ads}$  peut être déterminée en utilisant l'équation :

$$K = \frac{1}{55,5} \exp \left( \frac{-\Delta G_{ads}}{RT} \right) \quad (V. 3)$$

Les valeurs de  $\Delta G_{ads}$  calculées dans le cas du NPTU dans  $H_2SO_4$  0,5 M et  $HClO_4$  1M sont respectivement égales à -42,38 et -39,25 kJ /mole.

De plus les valeurs assez élevées de K et les valeurs très négatives de  $\Delta G_{ads}$  montrent la spontanéité du processus d'adsorption et suggèrent la nature chimisorptive de l'adsorption [42].

## V. 6. Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de la NPTU sur l'acier laminé à froid dans $HClO_4$ 1M

Dans le but d'étudier d'une manière approfondie le mécanisme d'inhibition de la NPTU vis-à-vis de la corrosion de l'acier laminé à froid et de voir les interactions entre la surface du métal et la solution agressive (acide perchlorique dans notre cas) en absence et en présence de l'inhibiteur, nous avons réalisé des mesures de polarisation de l'acier laminé à froid dans  $HClO_4$  1M en absence et en présence de la NPTU à diverses concentrations et à différentes températures comprises entre 25 et 50 °C. Les figures V.15 et V.16 représentent, à titres d'exemples, les courbes de polarisation de l'acier laminé à froid dans l'acide seul et en présence de la NPTU en  $10^{-4}M$  à différentes températures.

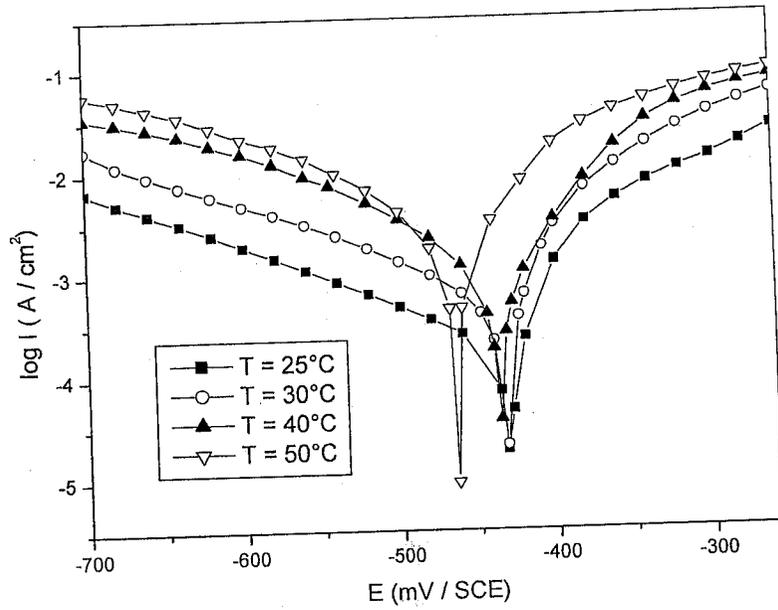


Figure V. 15. Effet de la température sur les courbes de polarisation de l'acier laminé à froid en milieu  $\text{HClO}_4$  1M seul.

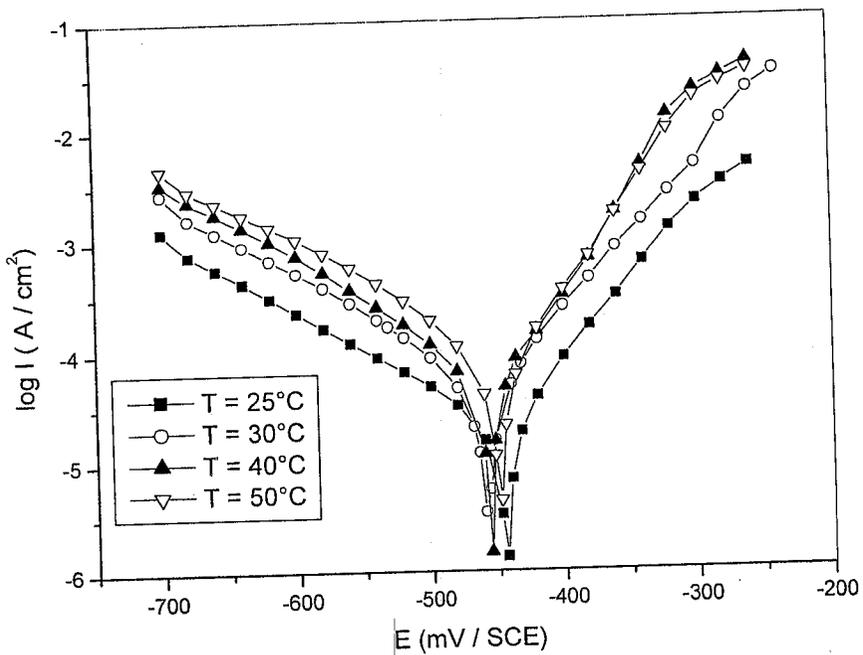


Figure V. 16. Effet de la température sur les courbes de polarisation de l'acier laminé à froid en milieu  $\text{HClO}_4$  1M en présence du  $10^{-4}$  M en NPTU.

Les valeurs de la densité de courant de corrosion  $I_{\text{corr.}}$ , du potentiel de corrosion  $E_{\text{corr.}}$ , de la pente de la branche cathodique  $b_c$ , ainsi que celles de l'efficacité

inhibitrices de la NPTU à différentes concentrations et à différentes températures sont regroupés dans le tableau V.14.

Tableau V.14. Influence de la température sur les paramètres électrochimiques et le taux d'inhibition pour l'acier immergé dans  $\text{HClO}_4$  1 M et en présence de la NPTU à différentes concentrations.

Conc. (M)	T (K)	$-E_{\text{corr}}$ (mV / SCE)	$I_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A cm}^{-2}$ )	$b_c$ (mV dec <sup>-1</sup> )	P (%)
Blank	25	432	209	173	---
	30	432	489	153	---
	40	435	1620	168	---
	50	463	4256	166	---
$5 \times 10^{-5}$	25	439	44	150	78,9
	30	468	112	145	77,1
	40	452	195	166	87,9
	50	462	319	154	92,5
$7,5 \times 10^{-5}$	25	462	36	155	82,8
	30	452	57	159	88,3
	40	455	180	159	88,9
	50	432	245	153	94,2
$1 \times 10^{-4}$	25	442	26	159	87,6
	30	460	38	152	92,2
	40	452	78	152	95,2
	50	447	110	150	97,4
$2,5 \times 10^{-4}$	25	452	18	150	91,4
	30	452	35	152	92,8
	40	464	56	155	96,5
	50	452	80	159	98,2

D'après ce tableau nous constatons que:

- La pente cathodique  $b_c$  reste pratiquement constante en présence de l'inhibiteur. Cela montre que la réduction de  $\text{H}^+$  à la surface de l'acier se fait selon le même mécanisme d'activation pure dans tout le domaine de température exploré.

- L'augmentation de la température provoque un accroissement de la densité de courant de corrosion que ce soit en absence ou en présence de la NPTU.
- Si on considère un intervalle  $\pm 15$  mV, on peut dire que le potentiel de corrosion peut être considéré comme constant en absence et en présence de l'inhibiteur.
- L'efficacité inhibitrice augmente avec la température, ce phénomène est expliqué par Ivanov [32] comme étant un changement du mode d'adsorption ; l'inhibiteur est physiquement adsorbé à basses températures tandis qu'à hautes températures l'adsorption chimique est favorisée.

### V. 6. 1. Considérations cinétiques

Bien que le processus d'adsorption soit bien élucidé par le modèle thermodynamique, un modèle cinétique est un autre outil utile pour expliquer le mécanisme de l'inhibition de la corrosion. Aussi, on a utilisé la relation d'Arrhenius pour calculer l'énergie d'activation du processus de corrosion en absence et en présence de la NPTU à différentes concentrations. Le tableau V.15 regroupe les valeurs de l'énergie d'activation apparente et des facteurs pré-exponentiels pour le système NPTU - acier laminé à froid dans  $\text{HClO}_4$  1 M.

Tableau V. 15. Valeurs de  $E_a$  et facteurs pré exponentiels de la dissolution d'acier laminé à froid dans  $\text{HClO}_4$  1M en absence et en présence de la NPTU à diverses concentrations

Conc. (M)	Facteur pré exponentiel ( $\text{A cm}^{-2}$ )	$E_a$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
Blanc	$3,26 \times 10^{13}$	97,90
$5 \times 10^{-5}$	$4,14 \times 10^6$	61,99
$7,5 \times 10^{-5}$	$19,32 \times 10^6$	66,79
$1 \times 10^{-4}$	$9,14 \times 10^3$	48,64
$2,5 \times 10^{-4}$	$4,18 \times 10^3$	47,34

L'inspection des données du tableau V.15, montre que l'énergie d'activation en présence de la NPTU est inférieure à celle de l'acide seul. La diminution des valeurs d'énergie d'activation apparente ( $E_a$ ) avec les différentes concentrations de la NPTU

est régulière, ce qui prouve la nature chimisorptive de ce dernier sur la surface de l'acier laminé à froid [36, 37]. Par ailleurs, nous pouvons déduire que la diminution du courant de corrosion en présence de l'inhibiteur, en dépit du fait que  $E_a$  diminue, est gouvernée par la diminution du facteur pré-exponentiel.

## V. 6. 2 Considérations thermodynamiques

La figure V. 18 représente les isothermes d'adsorption tracées à différentes températures.

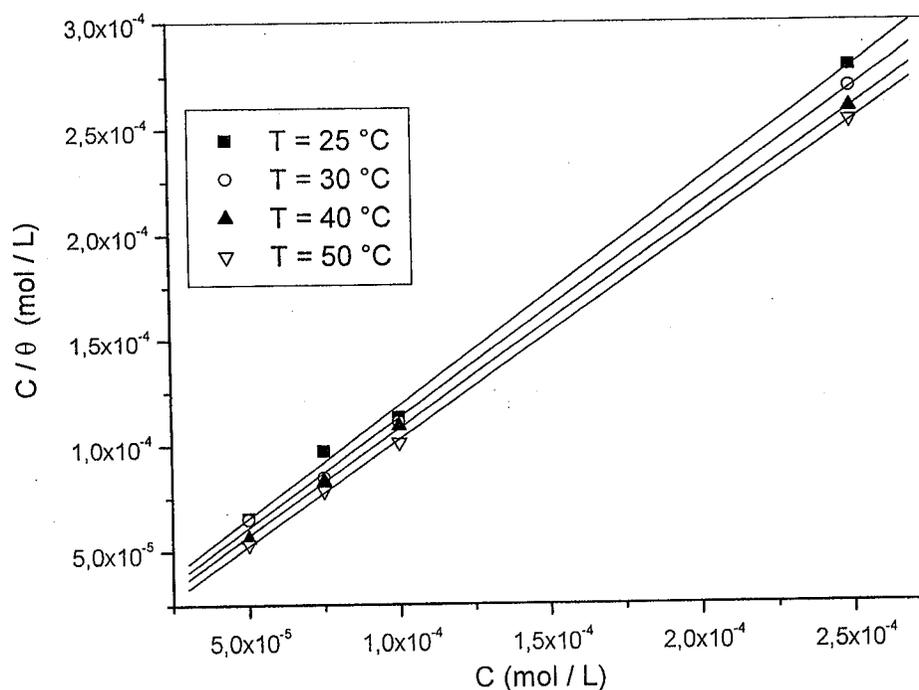


Figure V. 18 Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier laminé à froid dans  $\text{HClO}_4$  1M à différentes concentrations en NPTU.

La figure V. 16 montre que les courbes de  $\frac{C}{\theta}$  en fonction de  $C$  se présentent sous forme de droites avec des pentes égales à 1,00 et ceci pour toutes les températures étudiées (25, 30, 40 et 50 °C).

En conséquence, l'enthalpie libre d'adsorption  $\Delta G_{\text{ads}}^0$  et les autres paramètres thermodynamiques peuvent être y déduites en utilisant les équations 4 et 5.

Le tracé de  $\Delta G_{\text{ads}}^0$  déterminé à partir des différentes valeurs de  $K$  en fonction de la température  $T$  est représenté sur la figure V. 19.

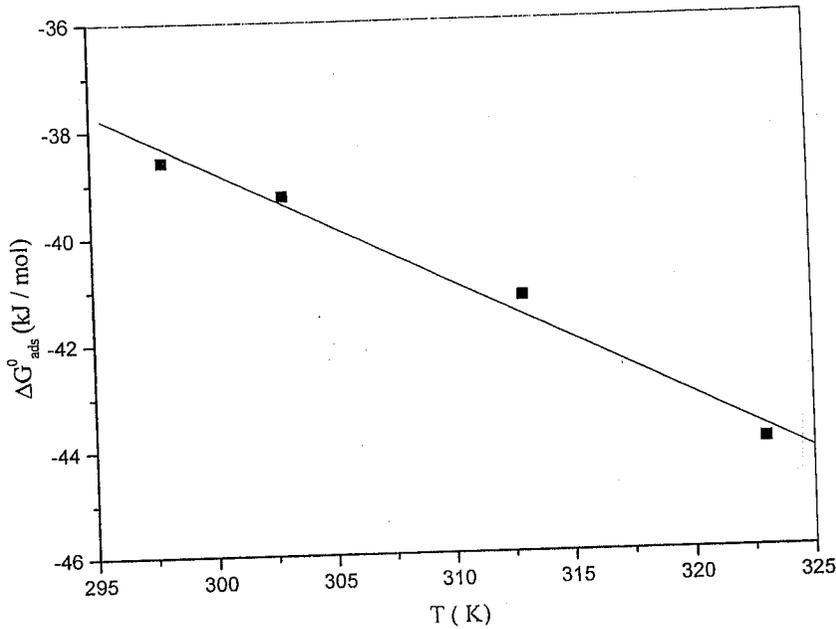


Figure V. 19. Relations entre l'enthalpie libre d'adsorption et la température du système étudié

Les valeurs des constantes d'adsorption K ainsi que les paramètres thermodynamiques d'adsorption sont rassemblés dans le tableau V. 16.

Tableau V. 16. Valeurs des constantes d'adsorption et les paramètres thermodynamiques d'adsorption de la NPTU vis-à-vis l'acier laminé à froid dans HClO<sub>4</sub> 1M.

T (° C)	K (L mol <sup>-1</sup> )	ΔG° <sub>ads</sub> (kJ mol <sup>-1</sup> )	ΔH° <sub>ads</sub> (kJ mol <sup>-1</sup> )	ΔS° <sub>ads</sub> (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )
25	8.13 x 10 <sup>4</sup>	-37.96		
30	1.06 x 10 <sup>5</sup>	-39.25	47.80	287
40	1.49 x 10 <sup>5</sup>	-41.44		
50	3.89 x 10 <sup>5</sup>	-45.35		

Généralement, les grandes valeurs négatives de l'énergie libre d'adsorption (ΔG°<sub>ads</sub>) et de la chaleur de l'adsorption (ΔH°<sub>ads</sub>) sont caractéristiques d'une adsorption très forte de l'inhibiteur sur la surface du métal. De plus, un processus exothermique d'adsorption signifie aussi bien la physi- ou la chimisorption tandis que le processus endothermique est toujours attribuable à l'adsorption chimique [43]. Dans ce présent travail, la valeur calculée de ΔH°<sub>ads</sub> pour l'adsorption de la NPTU est

positive indiquant que cet inhibiteur peut être considéré comme chimiquement adsorbé.

Par ailleurs, il est connu que l'adsorption est un phénomène exothermique ( $\Delta H^0_{ads} < 0$ ) accompagné d'une diminution d'entropie ( $\Delta S^0_{ads}$ ) [8] et que l'adsorption d'une molécule organique à l'interface métal / solution est considérée comme un phénomène « d'adsorption substitutionnelle » [44]. Aussi, la valeur positive des  $\Delta S^0_{ads}$  est-elle attribuée à l'augmentation du désordre due à la désorption de quelques molécules d'eau de la surface du métal. La notion « l'adsorption substitutionnelle » a été également évoquée par Bronzoi et coll. [8], qui ont étudié quatre agents tensioactifs comme inhibiteurs de corrosion du fer Armco dans une solution de HCl. Ces auteurs ont constaté que les inhibiteurs examinés ont été adsorbés sur la surface du fer selon une isotherme de Langmuir et que l'adsorption d'une molécule d'inhibiteur se fait par un site actif du métal [45]. Ainsi, la valeur positive des  $\Delta H^0_{ads}$  liée à « l'adsorption substitutionnelle » peut être attribuée à une enthalpie plus positive (et plus grande en valeur absolue) de désorption de l'eau par rapport à celle d'adsorption de l'inhibiteur [46].

Dans cette étude, plusieurs facteurs militent en faveur de l'adsorption chimique : l'énergie d'activation apparente qui diminue en présence de la NPTU par rapport à celle de l'acide seul, l'augmentation du pouvoir inhibiteur avec la température, les grandes valeurs négatives des  $\Delta G^0_{ads}$  et la valeur positive de  $\Delta H^0_{ads}$ . Ainsi, l'adsorption chimique des molécules de la NPTU sur la surface de l'acier laminé à froid peut avoir lieu à travers les électrons «  $\pi$  » du groupe naphthyle et les orbitales « d » vacantes de l'atome du Fe. La NPTU peut également être adsorbée sur la surface du métal par interactions entre les paires d'électrons des atomes de l'azote et de l'atome de soufre de l'inhibiteur et le métal.

#### V. 4 Conclusion

Nous avons examiné dans ce chapitre l'inhibition de la corrosion de l'acier laminé à froid par deux composés organiques à savoir la DPTU et la NPTU. De cette étude, nous pouvons faire ressortir les conclusions suivantes :

- L'efficacité inhibitrice de la NPTU et de la DPTU augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur.

- La NPTU présente un caractère d'inhibition mixte dans  $H_2SO_4$  0,5 M et  $HClO_4$  1M tandis que la DPTU a une tendance plutôt cathodique dans les deux milieux.
- L'étude comparative de l'efficacité inhibitrice des deux composés montre que c'est bien la NPTU qui présente le meilleur pouvoir inhibiteur vis-à-vis de la corrosion de l'acier laminé à froid que ce soit dans  $H_2SO_4$  0,5 M ou dans  $HClO_4$  1M.
- La différence des efficacités peut être expliquée par le fait que la structure moléculaire de la NPTU comporte le groupement naphthyle. Par ailleurs, plusieurs travaux ont montré que la présence d'une grande aromacité dans la molécule de l'inhibiteur améliore sensiblement l'inhibition de la corrosion de l'acier.
- Les résultats trouvés par la méthode gravimétrique et les mesures électrochimiques sont en bon accord.
- L'efficacité inhibitrice de la NPTU augmente avec la température. A partir des valeurs des énergies d'activation il semble que la NPTU est adsorbée chimiquement sur la surface du métal.
- L'adsorption des deux inhibiteurs sur la surface de l'acier suit le modèle de Langmuir.
- L'étude thermodynamique confirme la nature chimisorptive de la NPTU sur l'acier laminé à froid dans  $HClO_4$  1M.

## Références Bibliographiques

- [1] F. Bentiss, M. Traisnel, L. Gengembre, M. Lagrenée, *Appl. Surf. Sci.*, 152 (1999) 237.
- [2] F. Bentiss, M. Lagrenée, M. Traisnel, J. C. Gornez, *Corros. Sci.*, 41 (1999) 789
- [3] A. El kanouni, S. Kertit, A. Srhiri, A. Ben Bachir, *Bull. Electrochem.*, 12 (1996) 517.
- [4] B. Mernari, H. Elattari, M. Traisnel, F. Bentiss, M. Lagrenée, *Corros. Sci.*, 40 (2002) 573.
- [5] S. Ramesh, S. Rajeswari, *Electrochim. Acta*, 49 (2004) 811.
- [6] T. Touhami, A. Aounti, Y. Abed, B. Hammouti, S. Kertit, A. Ramdani, K. Elkacemi, *Corros. Sci.*, 42 (2000) 929.
- [7] A. S. Algaber, E. M. El-Nemna, M. M. Saleh, *Mat. Chem. Phys.*, 86 (2004) 26.
- [8] V. Branzoi, F. Branzoi, M. Baibarac, *Mat. Chem. Phys.*, 65 (2000) 288.
- [9] M. A. Quraishi, R. Sardar, D. Jamel, *Mat. Chem. Phys.*, 71 (2001) 309.
- [10] E. Oguzie, C. Unaegbu, C. B. N. Okolue, A. Onuchukwu, *Mat. Chem. Phys.*, 84 (2004) 363.
- [11] E. Oguzie, G. Onuoha, A. Onuchukwu, *Mat. Chem. Phys.*, 89 (2005) 305.
- [12] R. Annand, R. Hurd, N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.*, 112 (1965) 138.
- [13] M. B. Abo El Khair, B. Mostafa, O. R. Khalifa, I. A. Abdel-hamid, A. M. Azzam, *Corros. Prev. Control*, 34 (1987) 152.
- [14] Y. Abed, B. Hammouti, F. Touhami, A. Aouniti, S. Kertit, A. Mansri, *Bull. Electrochem.*, 17 (2001) 105.
- [15] L. Larabi, Y. Harek, M. Traisnel, A. Mansri, *J. Appl. Electrochem.*, 34 (2004) 833.
- [16] Y. Harek, L. Larabi, *Kem. Ind.*, 53 (2004) 55.
- [17] M. A. Ameer, E. Khamis, G. Al-Senani, *J. Appl. Electrochem.*, 32 (2002) 149.
- [18] M. A. Quaraishi, D. Jamal, R. N. Singh, *Corrosion*, 58 (2002) 201.
- [19] A. Singh, R. S. Chaudhary, *Br. Corros. J.*, 31 (1996) 300.
- [20] B. F. Ita, O. E. Offiong, *Mat. Chem. Phys.*, 59 (1992) 179.
- [21] V. L. Cheng, H. Y. Ma, S. H. Chen, R. Yu, X. Chen, Z. M. Yao, *Corros. Sci.*, 41 (1999) 321.
- [22] K. C. Pillai, R. Narayan, *J. Electrochem. Soc.*, 125 (1978) 1393
- [23] B. El Mehdi, Thèse de doctorat d'état, El Jadida (2002), Maroc.
- [24] K. E. Heusler et G. H. Carledge, *J. Electrochem. Soc.*, 108 (1961) 732.

- [25] M. Bartos et N Hackerman, *J. Electrochem. Soc.*, 139 (1992) 3428.
- [26] W. J. Lorenz et F. Mansfeld, *Proc 7<sup>th</sup> Eur. Symp. Corr. Inh.*, p. 16-20 et 23-40 Ferrara (1985).
- [27] F. Mansfeld, M. W. Kending, S. Tsai, *Corrosion*, 37 (1982) 301.
- [28] L. Larabi, Thèse de doctorat d'état, Université de Tlemcen (2004), Algérie.
- [29] F. M. Onahue et K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, 114 (1967) 1012.
- [30] S. Muralidharm, K. L. N. Phani, S. Pichumani, S. Ravichandran et S. V. K. Iyer, *J. Electrochem. Soc.*, 142 (1985) 1478.
- [31] I. A. Ammar, F. M. El Khorafi, *Werkstoffe und Korrosion*, 24 (1973) 702.
- [32] E. S. Ivanov, *Inhibitors for Metal corrosion in Acid Media*, Metallurgy, Moscow, 1986
- [33] L. N. Putilova, S. A. Balesin, V. P. Barranik, *Metallic Corrosion Inhibitors*, Pergamon Press, New York, 1960.
- [34] D. D. N. Singh, R. S. Chadhary, B. Prakash et C. V. Agrawal, *Br. Corros. J.*, 14 (1979) 235.
- [35] O. Radovici, *Proceedings of the 2<sup>nd</sup> European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Ferrara, 1965, pp. 178.
- [36] T. Szauer, A. Brandt, *Electrochim. Acta*, 26 (1981) 1209.
- [37] Z. A. Foroulis, *Proceedings of the 7<sup>th</sup> European Corrosion Inhibitors*, Ferrara,
- [38] L. I. Antropov, *Protection Of Metals*, 13 (1977) 323.
- [39] R. Zvauya and J. L. Dawson, *J. Appl. Electrochem.*, 24 (1994) 943.
- [40] G. K. Gomma, *Mater. Chem. Phys.*, 55 (1998) 1310.
- [41] A. M. S. Abdel et A. El. Saied, *Trans. Saest*, 23 (1981) 197.
- [42] R. F. V. Villamil, P. Corio, J. C. Rubim et S. M. L. Agostinho, *J. Electrochem.*, 535 (2002) 75.
- [43] E. Khamis, *Corrosion*, 46 (1990) 476.
- [44] W. Durnie, R. De Marco, B. Kinsella, A. Jefferson, *J. Electrochem. Soc.*, 146 (1999) 1751.
- [45] J. O'M Bockris, D. Drazic, *Electrochim. Acta*, 7 (1962) 293.
- [46] H. Amar, J. Benzakour, A. Derja, D. Villemin, B. Moreau, T. Braisaz, *Appl. Surf. Sci.*, 252 (2005) 6162.

# Chapitre VI

# **Chapitre VI**

**Corrélation entre structure  
moléculaire et efficacité  
inhibitrice**

## VI. 1. Introduction

Plusieurs substances organiques ont été employées intensivement comme inhibiteurs de corrosion pendant les quatre dernières décennies. Parmi elles<sup>13</sup>, les composés hétérocycliques contenant un ou plusieurs atomes d'azote, d'oxygène et de soufre peuvent affecter l'inhibition de la corrosion des métaux et alliages, dans les solutions acides [1-7].

L'efficacité inhibitrice d'un composé ne dépend pas seulement de sa structure mais aussi des caractéristiques de l'environnement dans lequel il agit, de la nature du métal et d'autres conditions expérimentales. Dans certaines conditions, la structure électronique des inhibiteurs organiques a une influence principale sur l'efficacité d'inhibition de la corrosion du matériau à protéger.

Le choix des inhibiteurs efficaces a été la plupart du temps fait en utilisant la connaissance empirique basée sur leurs propriétés physico-chimiques macroscopiques, leur mécanisme d'action et leur capacité d'échange d'électrons [8, 9]. Les critères les plus significatifs pour faire le choix des inhibiteurs sont leur structure moléculaire, leur hydrophobicité, la densité électronique de leur hétéro-atome et leur solubilité. Récemment, la relation quantitative d'activité et structure (QSAR) a été un sujet d'intérêt intense pour beaucoup de disciplines de la chimie. Le développement des calculs semi-empiriques quantiques chimiques a donné un intérêt particulier aux approches scientifiques impliquées dans le choix des inhibiteurs en corrélant les données expérimentales avec les propriétés quantiques des composés chimiques. L'énergie de plus la haute orbitale moléculaire occupée (HOMO), et de la plus basse orbitale moléculaire non occupée (LUMO), la charge du centre réactif, le moment dipolaire ( $\mu$ ) et les conformations des molécules ont été le plus souvent employés pour réaliser les corrélations appropriées [10-15].

Le but de cette partie est d'établir une corrélation entre l'efficacité inhibitrice et les structures moléculaires des inhibiteurs testés.

## VI. 2. Calculs théoriques

Le principe HSAB (Hard and Soft Acids and Bases) appliqué dans un sens global nous permet de calculer le potentiel chimique électronique  $\mu$ , l'électronégativité  $\chi$ , la dureté globale  $\eta$  et la mollesse globale  $S$  d'une molécule. Toutes ces quantités caractérisent le système moléculaire d'une manière globale et à

l'état isolé. Cependant, les chimistes s'intéressent surtout aux interactions entre molécules, c'est à dire à la réactivité chimique. Pour déterminer les sites réactifs d'une molécule lors de l'approche d'un agent électrophile, nucléophile ou radicalaire, les chimistes utilisent les charges nettes pour favoriser une interaction par rapport à une autre. Cependant, il est bien connu que les charges nettes calculées sur les différents sites d'une molécule ne sont pas de bons descripteurs des interactions entre molécules, particulièrement, pour les réactions contrôlées par les orbitales frontières c'est à dire les interactions mou-mou (*soft-soft*). En effet, la prédiction de la réactivité à l'aide des charges nettes peut conduire à des prédictions contradictoires avec l'expérience [16,17].

Comme alternative au calcul des charges, les études récentes [18-20] ont bien montré l'utilité d'appliquer le principe HSAB dans un sens local pour l'étude des interactions entre molécules. Dans ce qui suit, nous présenterons succinctement le fondement théorique des principaux indices locaux utilisés actuellement pour la prédiction des sites réactifs d'une molécule, en l'occurrence, les indices de Fukui.

La fonction de Fukui  $f_r$ , correspondant au site  $r$  d'une molécule, est définie comme la première dérivée de la densité électronique  $\rho(r)$  d'un système par rapport au nombre d'électrons  $N$  [21] :

$$f_r = \left[ \frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right] \quad (\text{VI. 1})$$

La forme condensée des fonctions de Fukui dans une molécule avec  $N$  électrons a été proposée par Yang et Mortier [22] :

$$f_k^+ = [q_k(N+1) - q_k(N)] \quad \text{pour une attaque nucléophile} \quad (\text{VI. 2})$$

$$f_k^- = [q_k(N) - q_k(N-1)] \quad \text{pour une attaque électrophile} \quad (\text{VI. 3})$$

$$f_k^0 = [q_k(N+1) - q_k(N-1)] / 2 \quad \text{pour une attaque radicalaire} \quad (\text{VI. 4})$$

avec :

$q_k(N)$  : population électronique de l'atome  $k$  dans la molécule neutre.

$q_k(N+1)$  : population électronique de l'atome  $k$  dans la molécule anionique.

$q_k(N-1)$  : population électronique de l'atome  $k$  dans la molécule cationique.

Il a été démontré [23], pour les réactions contrôlées par les orbitales frontières, qu'une grande valeur de l'indice de Fukui signifie une grande réactivité du site.

D'autre part, les indices quanto-chimiques, à savoir l'énergie  $E_{\text{HOMO}}$ , l'énergie  $E_{\text{LUMO}}$  et le moment dipolaire ont été calculés. Par définition,  $E_{\text{HOMO}}$  est souvent associée à l'aptitude de la molécule à donner des électrons à des molécules qui en acceptent et qui possèdent des orbitales moléculaires inoccupées dont le niveau d'énergie est le plus bas. Par contre,  $E_{\text{LUMO}}$  indique l'aptitude de la molécule à accepter des électrons. Une faible valeur de  $E_{\text{LUMO}}$  signifie que la molécule accepte facilement des électrons. La différence d'énergie (gap) entre  $E_{\text{HOMO}}$  et  $E_{\text{LUMO}}$  ( $\Delta E = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$ ) est l'énergie minimale nécessaire pour exciter un électron dans une molécule.

### VI. 3. Résultats et discussions

Les géométries d'équilibre des différentes molécules (MMI, TMI et Im) ont été optimisées et les indices de Fukui ont été calculés par les méthodes et programmes détaillés dans le chapitre II.

#### VI. 3. 1. Etude du 2-Mercapto 1-méthyl Imidazole (MMI)

La figure VI.1 présente les deux formes tautomériques de l'inhibiteur sous investigation.

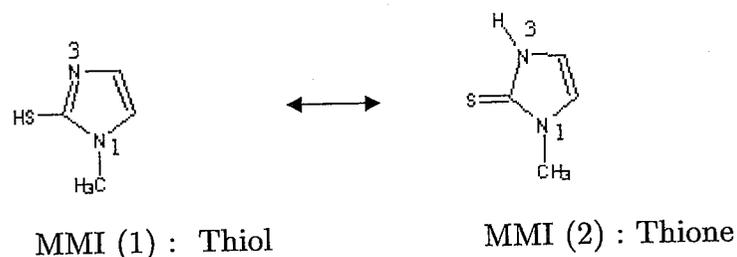


Fig. VI. 1. Structures moléculaires des deux tautomères

Les résultats obtenus à partir de la méthode semi-empirique AM1 sont regroupés dans le tableau VI. 1.

Tableau VI. 1. Les indices quanto-chimiques calculés pour les deux tautomères

Compound	$E_{\text{HOMO}}$ (eV)	$E_{\text{LUMO}}$ (eV)	$\Delta E$ (eV)	$\mu$ (D)
MMI (1)	-8.59	-0.07	-8,52	3,02
MMI (2)	-8.14	-0.18	-7,96	5,81

A la lumière des résultats présentés dans ce tableau, nous remarquons que la différence de bande d'énergie favorise le tautomère MMI (2), cela indique que la forme thione de la molécule MMI peut facilement transférer des électrons vers les orbitales d-vides du métal. D'ailleurs, plus l'énergie HOMO d'une molécule est grande (moins négative) et plus la valeur absolue de la différence entre les deux énergies ( $E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$ ) est plus faible plus la chimisorption de la molécule d'inhibiteur sur la surface du métal est favorisée et par conséquent l'efficacité inhibitrice est plus élevée [24].

En plus, les grandes valeurs de  $E_{\text{HOMO}}$  et du moment dipolaire ( $\mu$ ) facilitent l'adsorption de la molécule inhibitrice [25]. Les résultats obtenus montrent que le MMI est plus efficace sous sa forme thione que sous sa forme thiol. Les valeurs élevées du moment dipolaire des deux formes prouvent l'interaction facile entre la surface chargée du métal et les deux formes tautomériques considérées [26].

D'autre part, la théorie des orbitales frontières peut être employée pour prévoir les centres d'adsorption les plus probables dans les molécules d'inhibiteurs. Les distributions électroniques de densité de l'HOMO des deux formes du MMI sont données dans les figures VI. 2 et VI. 3.

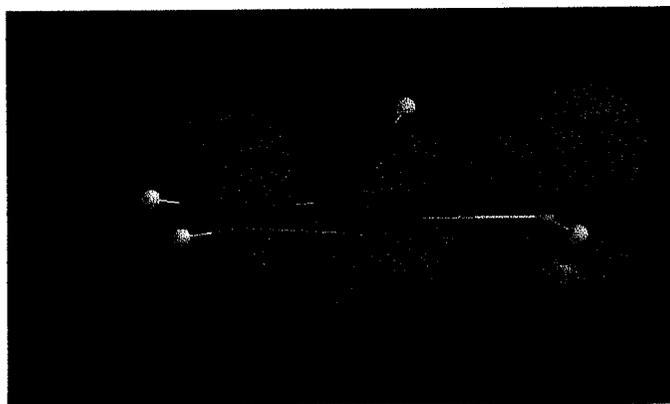


Fig. VI. 2. Répartition de la densité HOMO du tautomère thiol.

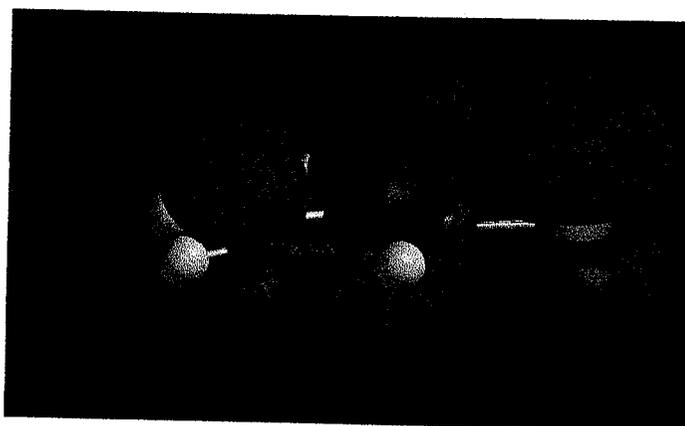


Fig. VI. 3. Répartition de la densité HOMO du tautomère thione.

Cette figure montre clairement que pour les deux formes tautomériques du MMI, la densité HOMO la plus élevée se trouve à proximité de l'atome du soufre, ce qui indique que le centre nucléophile principal est l'atome du soufre.

Par ailleurs, les résultats trouvés ont été confirmés par le calcul des indices de Fukui. Le tableau VI. 2. regroupe les valeurs des indices de Fukui ( $f_k^-$ ) pour les différents hétéroatomes.

Tableau VI. 2. Les indices de Fukui ( $f_k^-$ ) calculés pour les différents hétéro-atomes

Hétéro-atome	MMI (1) : Thiol	MMI (2) : Thione
N1	0,018	0,081
N3	0,079	0,068
S	0,302	0,475

D'après ce tableau nous pouvons conclure que l'atome du soufre, dans les deux tautomères 1 et 2 du MMI, possède la valeur des indices de Fukui la plus élevée. Ainsi, l'atome du soufre s'est avéré un site plus réactif pour l'attaque électrophile que les atomes d'azote. En effet, les atomes d'azote, dans les deux tautomères ont des valeurs des indices de Fukui nucléophiles ( $f_k^-$ ) très petites ( $< 0,082$ ). Ces résultats indiquent que l'atome de soufre qui a un grand caractère nucléophile est impliqué dans la réactivité chimique du MMI avec la surface du métal tandis que les atomes de N n'y semblent pas participer [27].

Pour mieux montrer que l'efficacité de l'inhibition du MMI vis-à-vis de la corrosion du cuivre est due à la présence de l'atome du soufre, une étude comparative avec deux autres inhibiteurs a été effectuée. Il s'agit en l'occurrence de l'imidazole

(Im) et du 1-(p-tolyl-4-methylimidazole) (TMI) qui ont été testés comme inhibiteurs de corrosion du cuivre dans HCl 0,5 M par Gasparac et coll.[28-29]

La figure VI. 4 représente les formules développées des quatre formes des composés sous études :

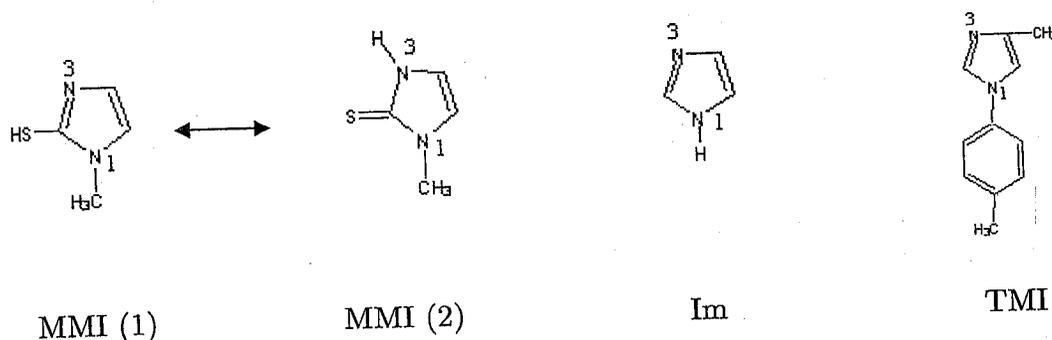


Fig VI. 3. Structures moléculaires du MMI, Im et TMI.

Rappelons que les taux d'inhibition de ces trois inhibiteurs vis-à-vis la corrosion du cuivre dans HCl 0,5 M sont dans l'ordre :

$$\text{MMI (84\%)} > \text{TMI (54\%)} > \text{Im (33\%)}$$

D'autre part signalons que nous avons déterminé l'efficacité inhibitrice maximale du MMI dans HCl 0,5 M par la méthode potentiodynamique.

Les résultats de calcul des indices de Fukui ( $f_k^-$ ) obtenus sont représentés dans le tableau VI. 3.

Tableau VI. 3. Les indices de Fukui calculés pour les différents hétéro-atomes.

Hétéro-atomes	Indices de Fukui			
	Imidazole	1-(p-tolyl)-4-methylimidazole	MMI (tautomère 1)	MMI (tautomère 2)
N1	0,003	0,057	0,018	0,081
N3	0,064	0,041	0,079	0,068
S	---	---	0,302	0,475

A la lumière de ces résultats nous pouvons dire que les indices de Fukui ( $f_k^-$ ) des atomes d'azote pour l'ensemble des molécules sont de faible valeur. Par ailleurs, il faut noter que Gašparac et coll. [28, 29] ont étudié la nature du processus d'adsorption sur le cuivre de plusieurs dérivés imidazole, dont le TMI et l'Im. Leur étude a montré que ces inhibiteurs sont physiquement adsorbés sur la surface de cuivre et la physisorption est plus importante considérable pour l'inhibiteur de poids moléculaire le plus élevé à savoir le TMI. Ce résultat, qui vient d'être justifié par les calculs théoriques, a été aussi confirmé par l'XPS qui montre que l'azote N1s n'est pas présent sur la surface du cuivre exposée aux solutions des inhibiteurs dans HCl 0,5 M [29].

### VI. 3. 2. Etude des dérivés thiourées

Dans le chapitre précédent, les mesures électrochimiques et gravimétriques ont montré que la substitution du groupe phényle par le groupe de naphthyle dans la phénylthiourée avait comme conséquence une augmentation importante dans l'efficacité inhibitrice. Ainsi, cette dernière dépend de beaucoup de facteurs [30], tels que le nombre de centres d'adsorption, le mode de l'interaction avec la surface du métal, la taille de la molécule de l'inhibiteur et sa structure.

Pour mieux comprendre et interpréter les résultats expérimentaux de l'action des deux inhibiteurs : la N-naphtyl N'-phénylthiourée (NPTU) et la N,N'-diphénylthiourée (DPTU) vis-à-vis de la corrosion de l'acier laminé à froid, les potentiels d'ionisation et les indices de Fukui sont calculés pour prévoir les emplacements préférentiels de l'attaque électrophile sur la DPTU et la NPTU.

La figure VI. 5 présente les structures moléculaires des deux inhibiteurs.

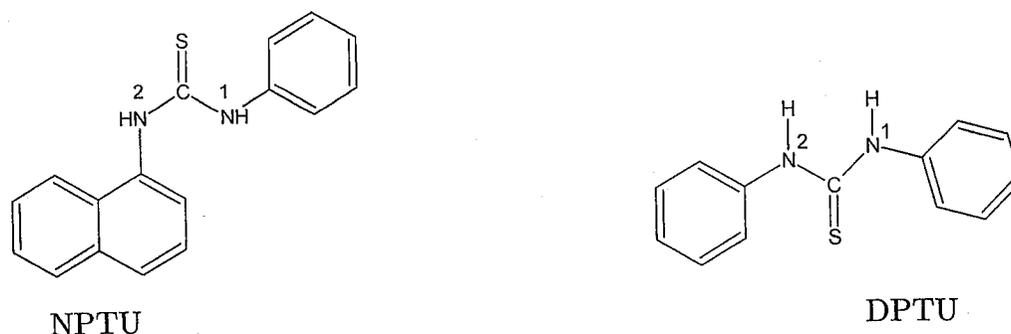


Fig VI. 5. Structures moléculaires de NPTU et DPTU

Nous avons calculé les indices nucléophiles de Fukui ( $f_k^-$ ), définis par l'équation (2), pour les hétéro-atomes dans les deux molécules d'inhibiteurs. Les résultats sont donnés dans le tableau VI. 4.

Figure VI. 4. Les indices de Fukui ( $f_k^-$ ) calculés pour les différents hétéro-atomes

Hétéro-atome	Fukui indices ( $f_k^-$ )	
	NPTU	DPTU
N1	0,036	0,039
N2	0,023	0,040
S	0,108	0,107

D'après ces résultats, il s'avère que l'atome du soufre, dans les deux molécules (DPTU et NPTU) possède la plus grande valeur des indices de Fukui, ce qui montre qu'il est plus réactif pour l'attaque électrophile que les atomes d'azote dans les deux composés. En effet, les atomes d'azote, dans la DPTU et la NPTU ont des valeurs des indices de Fukui nucléophiles ( $f_k^-$ ) très petites ( $< 0,041$ ). Ces résultats prouvent que l'atome du soufre présente un grand caractère nucléophile, qui lui permet d'être impliqué dans la réactivité chimique de ces molécules avec la surface du métal. En revanche, la participation des atomes N des deux composés semble négligeable [31].

Cependant, la substitution du groupe phényle par le groupe naphthyle dans la molécule DPTU n'affecte pas l'indice de Fukui de l'atome du soufre et par conséquent sa réactivité. Ainsi, l'augmentation de l'efficacité d'inhibitrice pourrait être attribuée principalement à l'effet additionnel des électrons  $\pi$  dans le groupement naphthyle qui réduisent alors le potentiel d'ionisation (les valeurs du potentiel d'ionisation de la DPTU et la NPTU sont, respectivement, 7,202 et 7,050 eV).

Nous signalons que les électrons  $\pi$  externes du groupe naphthyle ont une énergie plus haute par rapport à ceux du groupe phényle et par conséquent un potentiel d'ionisation plus faible. La diminution du potentiel d'ionisation rend à la molécule plus apte à offrir des électrons à l'orbitale « d » vacante du métal favorisant ainsi une plus grande efficacité inhibitrice. Ce résultat confirme la conclusion émise par Stoyanova et Peyerimhoff [32] concernant l'influence du potentiel d'ionisation sur le pouvoir inhibiteur.

## VI. 4 Conclusion

Nous avons examiné dans ce chapitre l'étude de corrélation entre la structure moléculaire et l'efficacité inhibitrice des différents composés étudiés : le 1-Méthyl-2-Mercapto Imidazole (MMI), la N-naphtyl N'-phenylthiouré (NPTU) et la N,N'-diphenylthiouré (DPTU). Il ressort de cette étude de corrélation les conclusions suivantes :

- Les énergies HOMO et LUMO montrent que la molécule MMI est efficace sous sa forme thione que thiol.
- Les indices de Fukui indiquent que l'atome du soufre a un grand caractère nucléophile par rapport aux atomes de l'azote. Ce résultat montre que la réactivité chimique du MMI avec la surface du métal est due principalement à l'atome du soufre.
- La substitution du groupe phényle par le groupe naphtyle dans la molécule DPTU n'affecte pas l'indice de Fukui de l'atome du soufre. Par conséquent, l'augmentation de l'efficacité inhibitrice est attribuée principalement à l'effet « additionnel » des électrons  $\pi$  dans le groupe naphtyle qui réduit le potentiel d'ionisation de la molécule NPTU par rapport à celui de la DPTU.

## Références bibliographiques

- [1] E. Khamis, F. Bellucci, R.M. Latanision, E.S.H. El Ashry, *Corrosion*, 47 (1991) 677.
- [2] M.A. Quraishi, M.A.W. Khan, D. Jamal, M. Ajmal, S. Muralidharan et S.V.K. Iyer, *J. Appl. Electrochem.*, 26 (1996) 1253.
- [3] M.A. Quraishi, M.A.W. Khan, D. Jamal, M. Ajmal, S. Muralidharan et, S.V.K. Iyer, *Br. Corros. J.*, 32 (1997) 72.
- [4] B. Mernari, H.E. Attari, M. Traisnel, F. Bentiss, M. Lagrenée, *Corros. Sci.*, 40 (1998) 391.
- [5] M. El Azhar, B. Mernari, M. Traisnel, L. Gengembre, F. Bentiss, M. Lagrenée, *Corros. Sci.*, 43 (2001) 2229.
- [6] F. Bentiss, M. Traisnel, M. Lagrenée, *J. Appl. Electrochem.*, 31 (2001) 41.
- [7] L. Wang, G.-J. Yin, G. Yin, *Corros. Sci.*, 43 (2001) 1197.
- [8] S. Vasseghi, K. Nobe, *Corrosion*, 35 (1979) 300.
- [9] J. Vosta, J. Eliasek, *Corrosion*, 11 (1971) 223.
- [10] A. Chakrabarti, *Br. Corros. J.*, 19 (1984) 124.
- [11] P.G. Abdul-Ahad, S.H.F. Al-Madfai, *Corrosion*, 45 (1989) 978.
- [12] F.B. Growcock, *Corrosion*, 45 (1989) 1003.
- [13] J.M. Costa, J.M. Lluch, *Corros. Sci.*, 24 (1984) 929.
- [14] G. Bereket, C. Ogretir, A. Yurt, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, 571 (2001) 139.
- [15] G. Bereket, C. Ogretir, E. Hür, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, 578 (2001) 79.
- [16] L. Salem, *Electrons in Chemical Reaction: First Principles*, J. Wiley, New York, 1982.
- [17] W. Langenaeker, K. Demel, and P. Geerlings, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, 1992, 259, 317.
- [18] P. Geerlings, F. De Proft, W. Langenaeker, *Chem. Rev.*, 103 (2003) 1793.
- [19] P. Geerlings, F. De Proft, *Int. J. Mol. Sci.*, 3 (2002) 276.
- [20] A. K. Chandra, M. T. Nguyen, *Int. J. Mol. Sci.*, 3 (2002) 310.
- [21] R. G. Parr, W. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 4049.
- [22] W. Yang, W. J. Mortier, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 5708.
- [23] Y. Li, J. N. S. Evans, *J. Am. Chem. Soc.*, 117 (1995) 7756.
- [24] H. F. Finley, N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.*, 107 (1960) 259.
- [25] M. Lagrenée, B. Mernari, N. Chaibi, M. Traisnel, H. Vezin, F. Bentiss, *Corros. Sci.*, 43 (2001) 951.

- [26] K. F. Khaled, K. Babić-samaradžija, N. Hackerman, *Appl. Surf. Sci.*, 240 (2005) 327.
- [27] J. Cruz, R. Martínez, J. Genesca, E. García-Ochoa, *J. Electroanal. Chem.*, 566 (2004) 111.
- [28] R. Gašparac, C. R. Martin, E. Stupnišek-Lisac, Z. Mandic, *J. Electrochem. Soc.*, 147 (2000) 991.
- [29] R. Gašparac, C. R. Martin E. Stupnišek-Lisac, *J. Electrochem. Soc.*, 147 (2000) 548.
- [30] Z.A. Foroulis, *Proceedings of the 7<sup>th</sup> European Corrosion Inhibitors, Ferrara, 1990*, p.149.
- [31] J. Cruz, R. Martínez, J. Genesca, E. García-Ochoa, *J. Electroanal. Chem.*, 566 (2004) 111.
- [32] A. E. Stoyanova, S. D. Peyerimhoff, *Electrochim. Acta*, 47 (2002) 1365.

# **Conclusion générale**

## CONCLUSION GENERALE

L'objectif de cette thèse était d'étudier l'inhibition de la corrosion de deux aciers au carbone et du cuivre par quelques composés organiques en faisant appel à la méthode gravimétrique et aux méthodes électrochimiques quasi-stationnaires (polarisation linéaire et potentiodynamique) et transitoires (spectroscopie d'impédance électrochimique). Les composés étudiés sont le 2-mercapto 1-méthyl imidazole (MMI) et deux composés synthétisés, à savoir la N'-naphtyl N-phénylthiourée (NPTU) et la N',N-diphénylthiourée (DPTU). Ainsi et plus explicitement nous avons étudié l'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 par le MMI dans  $H_2SO_4$  0,5M et  $HClO_4$  1M et du cuivre dans  $HCl$  1M et  $H_2SO_4$  0,5M. Concernant les dérivés de la thiourée (NPTU et DPTU), notre attention s'est portée sur leur test comme inhibiteurs de corrosion d'un acier laminé à froid dans deux milieux acides ( $H_2SO_4$  0,5 M et  $HClO_4$  1 M). Dans ce contexte, l'influence de la substitution du groupement phényle par un groupement naphtyle a été appréhendée.

Le travail mené sur le MMI a révélé que cet inhibiteur est efficace contre la corrosion de l'acier XC38 en milieux  $H_2SO_4$  0,5 M et  $HClO_4$  1M. Nous avons remarqué que l'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration en inhibiteur pour atteindre des valeurs optimales égales à 99% pour une concentration de  $5 \times 10^{-3}$  M dans le  $H_2SO_4$  0,5 M et 96% pour une concentration de  $2,5 \times 10^{-3}$  M dans le  $HClO_4$  1M. Avec le cuivre, cet inhibiteur s'est montré moins efficace que ce soit dans  $HCl$  1M ou dans  $H_2SO_4$  0,5 M. Toutefois, l'étude a révélé que l'efficacité augmente avec la concentration et atteint 71% pour une concentration optimale égale à  $10^{-3}$  M dans  $HCl$  1M et 81% pour une concentration optimale égale à  $10^{-4}$  M dans  $H_2SO_4$  0,5M.

D'autre part, l'étude ayant trait aux dérivés de la thiourée nous a permis de remarquer que la NPTU est plus efficace que la DPTU dans les deux milieux étudiés. Il a été constaté aussi que l'efficacité inhibitrice de la

NPTU augmente avec la concentration en inhibiteur et atteint les valeurs de 97% pour une concentration égale à  $2 \times 10^{-4}$  M dans  $H_2SO_4$  0,5 M et 93% pour une concentration égale à  $2,5 \times 10^{-4}$  M dans  $HClO_4$  1 M. Concernant la DPTU, son efficacité inhibitrice a atteint une valeur maximale égale à 81% correspondante à une concentration de  $2 \times 10^{-4}$  M dans  $H_2SO_4$  0,5 M. Par contre, ce composé s'est avéré un stimulant de corrosion de l'acier laminé à froid dans  $HClO_4$  1M pour les faibles concentrations. Ce phénomène pourrait être expliqué par le fait que la dissolution anodique de l'acier a été accélérée par le  $H_2S$  provenant d'une très probable décomposition de la DPTU.

En somme, la meilleure efficacité inhibitrice de la NPTU par rapport à celle de la DPTU peut être due principalement aux plus fortes interactions des électrons  $\pi$  du groupe naphthyle avec la surface du métal. L'action de la densité électronique de l'atome de soufre présent dans les deux structures ne semble pas avoir un rôle privilégié.

Par ailleurs, l'étude des courbes de polarisation relatives aux différents composés testés (MMI, NPTU et DPTU) a montré que la réaction de réduction de l'hydrogène à la surface de l'acier se fait selon un mécanisme d'activation pure qui, de surcroît, n'est pas influencé par l'ajout de l'inhibiteur sauf dans le cas du système MMI-XC38- $H_2SO_4$  0,5 M. De plus, cette étude a mis en évidence l'existence d'un potentiel de désorption pour les systèmes acier XC38-MMI- $HClO_4$  1M, acier laminé à froid-NPTU- $H_2SO_4$  0,5M et acier laminé à froid-NPTU- $HClO_4$  1M en plus de l'apparition d'un palier de diffusion pour les systèmes MMI- cuivre dans  $HCl$  1M et  $H_2SO_4$  0,5 M.

Les spectres d'impédance électrochimique pour l'ensemble des cas étudiés montrent que plus la concentration en inhibiteur croît plus les valeurs de la résistance de transfert de charge  $R_t$  augmentent au moment où celles de la capacité de la double couche diminuent. Hormis les systèmes Cu-MMI- $HCl$  et Cu-MMI- $H_2SO_4$ , où l'on a constaté deux constantes de temps, tous les autres spectres ont mis en évidence une seule boucle capacitive.

L'incidence de la température est également déterminante : les manipulations effectuées à différentes températures ont montré que tous les inhibiteurs sous investigation sont efficaces dans l'intervalle de température exploré et ceci quels que soient les matériaux et les milieux utilisés. Par ailleurs, les valeurs d'énergie apparente d'activation ont permis de révéler la nature chimisorptive de l'adsorption de ces composés sur la surface des matériaux testés. Ce résultat laisse penser que l'élévation de la température est accompagnée par une augmentation de la densité électronique autour des centres actifs des molécules inhibitrices.

L'adsorption des différents composés testés sur la surface des divers matériaux utilisés suit l'isotherme de Langmuir. L'enthalpie libre d'adsorption  $\Delta G_{ads}$  semble être un paramètre important dans la détermination de la nature de l'adsorption. Ses valeurs ont permis de proposer la chimisorption des composés étudiés sur la surface des métaux étudiés.

D'autre part, la présence des pics N1s et S2p dans les spectres XPS du film formé après exposition de l'acier XC38 à  $HClO_4$  1M contenant du MMI confirme que ce dernier est effectivement chimisorbé sur la surface de cet acier.

Enfin, une corrélation entre l'efficacité inhibitrice issue de différentes méthodes et la structure moléculaire des inhibiteurs testés a été établie en faisant appel au calcul des différents paramètres quanto-chimiques. Les résultats obtenus montrent effectivement que plus le gap d'énergie ( $\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ ) est faible plus l'inhibiteur est efficace. Aussi, le calcul des indices de Fukui montre que l'efficacité élevée des différents inhibiteurs est due principalement à la présence de l'atome du soufre qui possède une grande réactivité. De plus, cette étude théorique a mis en évidence une efficacité inhibitrice du MMI plus importante sous sa forme thione que sous sa forme thiol.

Sommaires toutes, l'étude réalisée a mis en relief les performances considérables des composés testés en tant qu'inhibiteurs de corrosion.

Cependant il est intéressant que cette étude soit poursuivie en examinant entre autres :

- l'état des surfaces métalliques recouvertes de films protecteurs en faisant appel à la spectroscopie des photoélectrons XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) et au Microscope Electronique à Balayage (MEB) pour les différents systèmes étudiés.
- l'étude de l'inhibition de la corrosion d'autres alliages dans différents milieux agressifs par les mêmes composés.