

THÈSE

Présentée

Inscrit Sous le N°
Date le: 14/03/2010
Code: 4035

à l'Université ABOU BEKR Belkaid – TLEMCEM

Faculté des Sciences

Département de Chimie

En vue de l'obtention du grade de

Docteur en Chimie

par

HAREK-ROUABHI Houria

**Contribution à l'étude expérimentale et théorique
de l'effet d'inhibition de la corrosion de l'acier
XC38 par des dérivés de l'urée et de la thiourée
en milieux acides**

Soutenue le 16 / 02 / 2010 devant la commission d'examen:

GHALEM Said	Professeur à l'U. A. B.- Tlemcen	Président
HADJEL Mohammed	Professeur à l'U. S. T. Oran	Examineur
LARABI Lahcène	Professeur à l'U. A. B.- Tlemcen	Examineur
BELHAMEL Kamel	Maître de conférences à l'université de Bejaïa	Examineur
HAREK Yahia	Professeur à l'U. A. B.- Tlemcen	Encadreur
MEKELLECHE Sidi Mohammed	Professeur à l'U. A. B.- Tlemcen	Co-encadreur

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de chimie de l'eau et corrosion, à l'université Aboubekr Belkaid-Tlemcen, sous la direction de Monsieur Y. HAREK, Professeur à l'université Aboubekr Belkaid-Tlemcen. Je tiens à lui exprimer ma sincère et profonde gratitude pour sa patience et sa grande disponibilité tout au long de cette recherche.

Je suis très reconnaissante envers Monsieur S. M. MEKELLECHE, Professeur à l'université Aboubekr Belkaid-Tlemcen pour son co-encadrement qui a permis l'aboutissement de ce travail et à qui j'adresse mes plus vifs remerciements.

Je remercie vivement Monsieur S. GHALEM, Professeur à l'université Aboubekr Belkaid-Tlemcen pour avoir accepté d'examiner ce travail et pour l'honneur qui m'a fait de présider ce jury de thèse.

Que Messieurs M. HADJEL, Professeur à l'université de l'U. S. T. Oran et K. Belhamel, Maître de conférences à l'université de Bejaïa soient particulièrement remerciés pour avoir pris de leurs temps en vue d'examiner ce travail avec bienveillance et de faire partie du jury.

J'exprime bien entendu mes vifs remerciements et ma sincère reconnaissance à Monsieur L. LARABI, Professeur à l'université Aboubekr Belkaid-Tlemcen, pour l'intérêt qui l'a témoigné à mon travail tout au long de cette recherche et pour avoir accepté de participer à ce jury de thèse.

Enfin, que tous les membres du laboratoire de chimie de l'eau et corrosion veuillent également recevoir mes sincères remerciements.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

INTRDUCTION	1
CHAPITRE I: SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE SUR L'INHIBITION DE LA CORROSION EN MILIEU ACIDE ET METHODES D'EVALUATION	6
I.1 Généralités sur la corrosion des métaux	6
I.1.1 Notions électrochimiques de la corrosion des métaux	8
I.1.2 Morphologie de la corrosion	14
I.1.3 Facteurs de la corrosion	18
I.1.4 Protection contre la corrosion	19
I.2 Inhibition de la corrosion	22
I.2.1 Historique	22
I.2.2 Définition et propriétés	23
I.2.3 Natures des inhibiteurs	25
I.2.4 les classes d'inhibiteurs	26
I.2.5 Inhibition en milieu acide	33
I.2.5.1 Adsorption des inhibiteurs organiques	33
I.2.5.2 Les principaux facteurs agissant le phénomène d'adsorption	36
I.3 Méthodes d'études de la corrosion	43
I.3.1 La gravimétrie	43
I.3.2 Les méthodes électrochimiques	44
I.3.2.1 Méthodes stationnaires	44
I.3.2.2 Méthodes transitoires	45
I. 4 Techniques d'analyse des surfaces	46
I.4.1. Analyse ESCA ou XPS (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)	46
I.4.2. Spectroscopie Auger (Auger Electron Spectroscopy)	47
I.4.3. Analyses SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy)	48
I.4.4. Microscope mécanique à balayage	48
I.4.5. Microscope électronique à balayage (MEB) et (AFM)	48
Références	50

CHAPITRE II. MATERIAUX, MILIEUX, METHODES ET DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX	54
II. 1. Matériau et inhibiteurs	54
II. 2. Procédures expérimentales	55
II. 2. 1. Mesures gravimétriques	55
II. 2. 2. Mesures électrochimiques	56
II. 3. Techniques électrochimiques utilisées	58
III. 3. 1. Méthodes stationnaires	58
III. 3. 1. 1. Courbes de polarisation	58
III. 3. 1. 2. Résistance de polarisation	63
II. 3. 2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	65
II. 4. Théorie et détails computationnels	75
II.4.1. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	75
Références	87

**CHAPITRE III: ETUDE DE L'INFLUENCE DES DERIVES DE LA THIOUREE SUR LE
COMPORTEMENT A LA CORROSION DE L'ACIER XC38
EN MILIEUX ACIDES :**

ETUDE COMPARATIVE ENTRE LE DIPHENYLTHIOUREE ET LE N-(4-DIETHYLAMINOPHENYL)-N'-PHENYLTHIOUREE	90
III. 1. Matériau et inhibiteurs	91
III. 2. Solutions	91
III. 3. Etude gravimétrique	92
III. 4. Etude électrochimique	94
III. 4. 1. Courbes de polarisation	94
III. 4. 2. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	98
III. 5. Isotherme d'adsorption	106
III. 6. Influence de la température	110
III. 7. Conclusion	117
Références	118

CHAPITRE IV : ETUDE DE L'EFFET D'INHIBITION DU DIPHENYLUREE ET DU N-(4-DIETHYLAMINOPHENYL)-N'-PHENYLUREE VIS-A-VIS DE LA CORROSION DE L'ACIER XC38 EN MILIEUX ACIDES 121

IV. 1. Conditions expérimentales	122
IV. 2. Résultats et discussions	123
IV. 2. 1. Mesures gravimétriques	123
IV. 2. 1. 1. Influence de la concentration de l'inhibiteur	123
IV. 2. 1. 2. Influence de la température	125
IV. 3. Mesures électrochimiques	129
IV. 3. 1. Courbes de polarisation	129
IV. 3. 2. Spectroscopie d'impédance électrochimique	132
IV. 4. Isotherme d'adsorption	137
IV. 5. Influence de la nature de l'acide	140
IV. 6. Conclusion	146
Références	148

CHAPITRE V : CORRELATON ENTRE EFFICACITE INHIBITRICE ET STRUCTURE MOLECULAIRE 151

V. 1. Les énergies des orbitales moléculaires HOMO et LUMO	152
V. 2. Les charges de Mulliken et les orbitales moléculaires HOMO et LUMO	154
V. 3. Le moment dipolaire (μ)	158
V. 4. La dureté et la mollesse	159
V. 5. La fraction d'électrons transférés (ΔN)	160
V. 6. Conclusion	162
Références	164
CONCLUSION GENERALE	166

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

La corrosion est définie comme étant l'interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou du système constitué par les deux facteurs.

Peu de métaux se trouvent à l'état natif dans la nature. Quelques uns comme l'or ou le platine sont thermodynamiquement stables et se trouvent sous forme métallique, mais la plus part d'entres eux se rencontrent en général sous forme d'oxydes, de sulfures, de carbonates ou de chlorures qui constituent les principaux types de minerais.

Réduit à l'état métallique, les métaux ont tendance, en présence de certains environnements, à revenir à la forme oxydée qui est leur forme thermodynamiquement stable. Ce phénomène, d'un caractère essentiellement chimique, a une très grande importance économique. Au niveau mondial, on estime que la corrosion détruit un quart de la production annuelle mondiale d'acier, ce qui représente environ 150 millions de tonnes par an ou encore cinq tonnes par seconde.

La diversité des coûts rend toute estimation difficile et incertaine, mais les pertes par la corrosion représentent sans aucun doute des montants très élevés. De plus, la corrosion des matériaux entraîne un gaspillage de matières premières et d'énergies. Elle peut en plus provoquer des accidents aux conséquences graves et, dans certains cas, contribuer à la pollution de l'environnement naturel.

Le coût occasionné par la dégradation annuelle des matériaux, a provoqué la mise en œuvre des méthodes de protection. Ces dernières visent une économie de matière et d'énergie aux quelles s'additionnent de nombreuses contraintes, non pollution notamment. Toute solution efficace et durable ne peut être qu'un compromis tenant compte de l'ensemble de ces facteurs.

En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur :

- le matériau lui-même (choix judicieux, formes adaptés, contraintes en fonction des applications) ;
- la surface du matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement des surfaces) ;
- l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibiteur de corrosion) ;

Les solutions acides sont largement utilisées dans l'industrie, les principaux domaines d'application étant le décapage ou le nettoyage à l'acide, la stimulation des puits de pétrole, l'élimination de dépôts localisés (tartre non uniformément réparti, rouille, dépôt bactérien, etc....). Les acides sont très utilisés dans de nombreux procédés de synthèse industrielle. Du fait de l'agressivité de ces solutions acides, l'utilisation des inhibiteurs de corrosion est devenue indispensable pour limiter l'attaque des matériaux métalliques. Cependant, les méthodes utilisées pour inhiber la corrosion doivent être évaluées en fonction de paramètres particuliers du système, car les mesures préventives, utilisées avec succès dans un environnement donné, peuvent être néfastes dans d'autres conditions.

Le choix d'un inhibiteur approprié dépend du type de l'acide (donc du type de la base conjuguée), de sa concentration, de sa température, de la présence de substances organiques ou inorganiques dissoutes et surtout du type de matériaux métalliques exposés à l'action de la solution acide. Parmi les acides disponibles commercialement, l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique sont les plus fréquemment utilisés. D'autres acides tels que l'acide nitrique, perchlorique, acétique et formique sont utilisés seulement pour certaines applications spécifiques.

Les inhibiteurs inorganiques à base de chrome hexavalent sont, depuis toujours, les plus utilisés car ils sont simples à mettre en oeuvre et sont reconnus comme étant les inhibiteurs les plus efficaces de la corrosion des alliages métalliques. On les trouve en particulier, comme pigments dans les primaires de peinture sous forme de chromate de zinc ($ZnCrO_4$) ou de chromate de strontium

(SrCrO_4), comme base dans les bains d'anodisation sous forme d'anhydride chromique (CrO_3), ou encore dans les bains de colmatage sous forme de bichromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$).

Les récentes directives européennes précisent que l'utilisation des composés à base de chrome hexavalent doit être réduite, voire supprimée dans un avenir très proche, car ceux-ci ont été reconnus cancérigènes pour l'homme et toxiques pour l'environnement. De nombreux travaux ont été réalisés ces dernières années mais, aujourd'hui, la plupart des solutions de substitutions ne présentent pas le même niveau de performances que les procédés à base de chrome hexavalent. L'application de ces réglementations constitue donc un défi que les chercheurs, dans le domaine de l'inhibition de la corrosion, ont décidé de relever en menant des actions de recherches destinées à trouver des solutions adaptées aux nouvelles contraintes environnementales d'hygiène et de sécurité. La mise au point d'inhibiteurs de corrosion éco-compatibles et biodégradables devient, de nos jours, un enjeu important. C'est en particulier pour cette raison, mais également pour leurs propriétés inhibitrices remarquables, que l'utilisation d'inhibiteurs organiques a été largement plébiscitée au cours de cette dernière décennie. Les recherches actuelles s'orientent vers l'élaboration des molécules organiques non toxiques, stables à haute température (200-300°C) et résistantes à l'oxydation.

Un inhibiteur est définitivement reconnu comme tel s'il est stable à la température d'utilisation, efficace à faible concentration, compatible avec les normes de non-toxicité et peu onéreux. L'inhibition de la corrosion au moyen de ces composés organiques résulte de leur adsorption à la surface métallique. Ces phénomènes d'adsorption peuvent être décrits par deux principaux types d'interaction, à savoir l'adsorption physique et la chimisorption. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature, la charge du métal, la structure chimique de la molécule d'inhibiteur et le type d'électrolyte.

La structure moléculaire de l'inhibiteur joue un rôle très important dans le processus de l'inhibition et fera l'objet d'une étude théorique faisant appel à la mécanique quantique.

Les travaux présentés dans ce manuscrit, s'inscrivent dans cette thématique. Ainsi, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'effet d'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 en milieux acides de composés organiques, synthétisés dans notre laboratoire, dérivés de l'urée et de la thiourée, nommés diphénylthiourée (DPTU), N-(4-diéthylaminophényl)-N'-phénylthiourée (DAPPTU), diphénylurée (DPU) et N-(4-diéthylaminophényl)-N'-phénylurée(DAPPU) ainsi qu'à l'étude théorique de la relation entre l'efficacité inhibitrice et la structure moléculaire des inhibiteurs en question. Les structures des inhibiteurs étudiés sont représentées ci-dessous (**Fig. 1**)

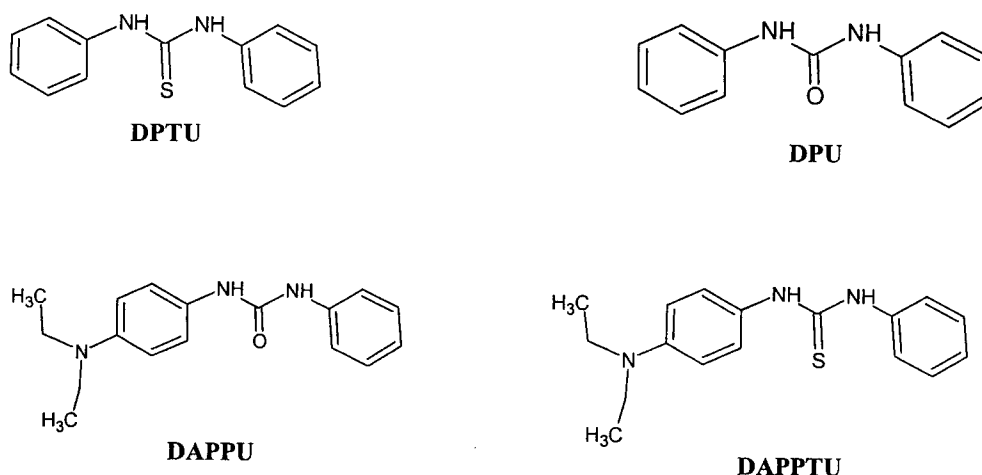


Fig. 1: Structures moléculaires des inhibiteurs étudiés

L'action inhibitrice est évaluée à l'aide des techniques électrochimiques et par la méthode de perte de poids.

Cette thèse s'articule autour de cinq chapitres :

Le premier chapitre fait l'objet d'une synthèse bibliographique permettant de faire un état de connaissances concernant les différents points abordés lors de ce travail: le fer et ses alliages, l'inhibition de corrosion, les différentes méthodes d'évaluation de la corrosion.

Le deuxième chapitre décrit la synthèse des inhibiteurs, le matériau, les milieux et les dispositifs expérimentaux. Les techniques électrochimiques utilisées pour réaliser cette étude ainsi que les méthodes quantiques, DFT, sont présentées dans ce chapitre.

Dans le troisième chapitre, nous avons étudié l'activité inhibitrice de la corrosion de l'acier XC38 de la diphénylthiourée et la N-(4-diéthylaminophényl)-N'-phénylthiourée en milieu H_2SO_4 0,5M et HCl 1M. L'influence de ces inhibiteurs sur les réactions électrochimiques partielles de la corrosion à l'aide d'un couplage de mesures pondérales et de différentes techniques électrochimiques telles que les courbes de polarisation potentiostatique et la spectroscopie d'impédance électrochimique; la mise en évidence de l'importance du processus d'adsorption pour expliquer les interactions métal-inhibiteur ont été discutées.

Dans le quatrième chapitre, nous présentons les résultats d'une étude comparative de l'action de la diphénylurée et la N-(4-diéthylaminophényl)-N'-phénylurée sur la corrosion de l'acier XC38 en milieu H_2SO_4 0,5M et HCl 1M. Cette étude comprend:

- les résultats et discussions de la variation des paramètres électrochimiques déterminés par des mesures pondérales (gravimétriques) et des techniques électrochimiques telles que les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique ;

- les résultats et discussions des interactions métal-inhibiteur ainsi que le mode d'adsorption de ces inhibiteurs ;

L'analyse des résultats obtenus par les différentes techniques électrochimiques et les mesures pondérales nous a permis d'établir une corrélation entre l'efficacité inhibitrice-structures moléculaires et indices chimiques quantiques. Cette étude a fait l'objet du cinquième chapitre.

CHAPITRE I

**SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE SUR L'INHIBITION
DE LA CORROSION EN MILIEUX ACIDES
ET METHODES D'EVALUATION**

CHAPITRE I: SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE SUR L'INHIBITION DE LA CORROSION EN MILIEUX ACIDES ET METHODES D'EVALUATION

I. 1. GENERALITES SUR LA CORROSION DES METAUX

La corrosion est définie comme étant un processus spontané irréversible de destruction suivant lequel les métaux ont tendance sous l'action d'agents atmosphériques ou réactifs chimiques à retourner à leur état originale d'oxyde, sulfure, carbonate plus stable par rapport au milieu considéré et ainsi à subir une altération de leurs propriétés chimiques et mécaniques [1].

On est donc en présence d'un phénomène naturel, inévitable si l'on ne met pas en œuvre un minimum de précautions. Ce phénomène, d'un caractère essentiellement chimique, est parfois utile lorsqu'il permet aux objets abandonnés dans la nature de se biodégrader ou lorsque la formation d'un produit de corrosion à la surface d'un matériau le protège d'une destruction future. Mais dans la plus part des cas, ce phénomène est nuisible et coûte cher.

Le problème de la corrosion a pris de nos jours une importance considérable à cause de l'utilisation de plus en plus grande des métaux et alliages dans la vie moderne. Dans de nombreuses situations la corrosion peut engendrer des incidents ayant un impacte fâcheux et direct sur l'environnement, telles que la pollution de l'air, de l'eau et des sols. Les conséquences prennent souvent une ampleur qui peut atteindre le dysfonctionnement ou même l'arrêt des installations de production. Il en résulte alors des pertes économiques considérables se chiffrant à plusieurs milliards de dollars annuellement [2] et voire même des pertes de vie humaines.

On estime que chaque année le quart de la production mondiale de l'acier est détruit par la corrosion, or elle ne se limite pas à l'acier mais affecte tous les métaux ainsi que les polymères et les céramiques, voici quelques exemples de phénomènes de corrosion :

- transformation de l'acier en rouille ;

- fissuration d'un laiton en présence d'ammoniaque;
- fragilisation par hydrogène d'un acier à haute résistance;
- corrosion à chaud d'un superalliage dans une turbine à gaz;
- gonflement d'un polyéthylène en contact avec un solvant;
- attaque des briques réfractaires par des laitiers;
- attaque d'un verre minéral par une solution alcaline.

La corrosion est donc un phénomène nuisible, c'est une réaction interfaciale irréversible d'un matériau avec son environnement. Les pertes engendrées par cette dégradation peuvent se classer en deux catégories.

* – pertes directes représentant le coût de revêtement et le remplacement des matériaux corrodés.

* – pertes indirectes c'est la perte de produit et la baisse de rendement.

Les pertes directes sont souvent très inférieures aux pertes indirectes, par exemple, si l'on doit remplacer un tuyau d'eau chaude corrodé noyé dans le mur d'un immeuble, les frais de réparation dépassent largement le pris du tuyau. Parfois, la corrosion est un phénomène bien venu, voir souhaité. Elle détruit et élimine un grand nombre d'objets abandonnés dans la nature.

Certains procédés industriels font également appel à la corrosion [1] d'un métal ou d'un alliage qui peut se développer suivant différents modes qui caractérisent chacun un type de corrosion. Parmi ces derniers nous pouvons citer la corrosion chimique, la corrosion électrochimique, et la corrosion biochimique des métaux.

* – La corrosion chimique est une réaction hétérogène entre une phase solide (le métal) et une phase liquide ou gazeuse. La corrosion purement chimique ne fait pas intervenir le passage d'un courant électrique, c'est-à-dire s'effectue sans échange d'électrons entre le métal et l'oxydant.

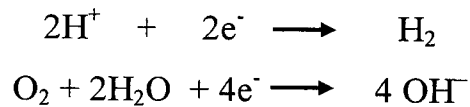
* – La corrosion électrochimique caractérise plus particulièrement la corrosion des métaux ou alliages au contact d'une solution aqueuse, contenant un électrolyte dissous et de ce fait, conductrice de l'électricité. La corrosion électrochimique apparaît chaque fois qu'il y a une dissymétrie (hétérogénéité) dans le couple

constitué par le métal et le réactif qui a pour conséquence la création de piles ou micropiles, c'est-à-dire des anodes et des cathodes.

A l'anode il y a oxydation des atomes métalliques avec formation des cations : c'est la dissolution du métal.



En milieu acide, la réaction cathodique est une réaction de réduction des ions hydrogènes et de l'oxygène dissous dans l'électrolyte :



Ce type de corrosion est responsable des plus grandes pertes de métaux en particuliers les métaux hétérogènes.

* – La corrosion biochimique est l'attaque bactérienne des métaux en particulier dans les canalisations enterrées. La présence de bactéries facilite la sécrétion des produits organiques [3] corrosifs tels que, CO_2 , H_2S , H_2SO_4 , NH_3 ou d'acides organiques qui altèrent le métal. Son évolution est favorisée par des sols de composition déterminée, les eaux stagnantes et certains produits organiques.

I. 1. 1. Notions électrochimiques de la corrosion des métaux

La corrosion des alliages métalliques en milieu aqueux implique des réactions entre le métal (l'électrode) et la solution (l'électrolyte) qui se produit à l'interface séparant les deux milieux.

En ce qui concerne la nature de cette interface, un métal peut être considéré comme globalement neutre formé d'ions positifs occupant les positions du réseau cristallin et d'électrons mobiles. Malgré cette mobilité, ils ne peuvent s'éloigner à une très grande distance du cristal à cause de la force d'attraction exercée par les noyaux positifs. Toute fois en l'absence d'électrolyte, la surface d'un matériau peut être considérée comme la superposition de deux couches minces, l'une de charge

positive située sur la surface du solide et l'autre de charge négative adjacente à cette dernière. Cette zone de séparation des charges constitue la double couche électrique (figure I. 1) [4].

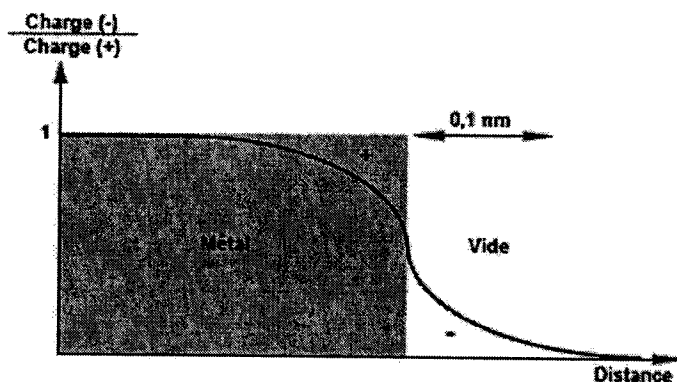


Fig. I. 1: Double couche électrique à la surface du métal

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 se placer au voisinage immédiat de la surface.

La distribution des électrons hors du solide dépend entre autre des propriétés électriques du matériau et des caractéristiques de la barrière du potentiel.

L'immersion d'un métal dans une solution aqueuse perturbe localement les arrangements des molécules et des ions modifiant ainsi la répartition des charges électriques dans l'espace de la double couche. Pour respecter la neutralité électrique, les charges qui apparaissent dans le liquide de l'interface doivent être neutralisées par les charges superficielles égales et opposées sur la surface du métal.

L'eau étant formée de molécules dipolaires, ces dernières vont lors que leur adsorption à la surface d'un métal, s'orienter en fonction des charges présentes (à la surface). Les cations dissous étant généralement hydratés, ils 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 chimiquement à la surface du métal

[5], même si cette dernière est de charge négative, et remplacer ainsi les molécules d'eau, un exemple de ce type d'interface est illustré dans la figure I. 2.

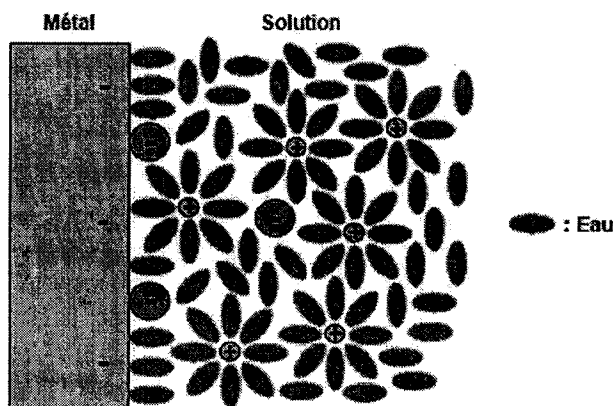


Fig. I. 2: Double couche schématique à l'interface métal solution

La double couche correspond par définition à l'interface électrode - électrolyte où se produit une séparation des charges. Son comportement électrique peut être assimilé à celui d'une capacité C (appelée *capacité de la double couche*) en parallèle avec une résistance R_t (appelée *résistance de transfert*) selon le schéma simple ci dessous.

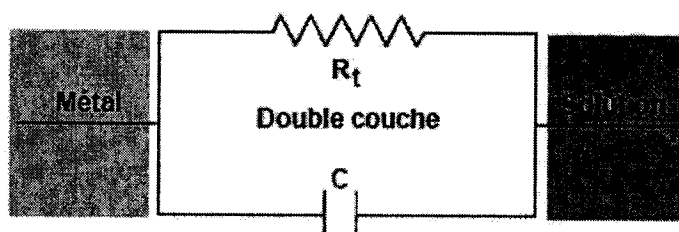


Fig. I. 3: Circuit électrique équivalent à l'interface métal – solution

Le schéma de la figure I. 3 montre qu'un courant continu peut traverser l'interface métal-solution. Ce courant, appelé *courant de transfert de charge* ou *courant faradique*, traduit la réaction électrochimique qui se produit à l'interface.

En réalité, l'interface est plus complexe et comporte plusieurs couches successives [5]. La zone perturbée de la solution peut s'étendre sur quelques centaines d'Å.

Plusieurs modèles théoriques [6] ont été développés pour rendre compte des propriétés électriques de la double couche [5]. Nous examinons brièvement les modèles de Helmholtz, de Gouy-Chapman et Stern.

- » - *Modèle de Helmholtz :*

Helmholtz a étudié la nature capacitive de l'interface électronique (solide) «électrode» et un conducteur ionique liquide «électrolyte». Il modélisa cette dernière par deux répartitions superficielles de charge de signe opposé, comme dans un condensateur classique l'une de nature électronique coté électrode et l'autre de nature ionique coté électrolyte (figure I. 4).

La capacité surfacique C_H de la double couche électrique, ainsi modélisée est celle d'un condensateur classique à deux armatures identiques (condensateur plan). Son expression est donnée par:

$$C_H = \frac{dq}{d\Delta\Phi} = \frac{\varepsilon_{H_2O} \varepsilon_0}{L_H} \quad (I. 1)$$

où ε_{H_2O} représente la constante diélectrique de l'eau adsorbée, ε_0 la constante de permittivité du vide ($F \cdot m^{-1}$), q la densité de charges dans la double couche ($C \cdot m^{-2}$), $\Delta\Phi$ la différence de potentiel (V) aux bornes de la double couche ($\Delta\Phi = \Phi_m - \Phi_s$) et L_H son épaisseur (m), suivant le schéma de la figure I.4.

D'après la relation (I. 1), on voit que la différence de potentiel et la densité de charges étant liées, la capacité de double couche du modèle de Helmholtz ne dépend ni du potentiel ni des espèces en solution. Avec $\varepsilon_0 \approx 9 \cdot 10^{-12} F \cdot m^{-1}$, $\varepsilon_{H_2O} \approx 78$ à 25°C et en admettant que $L_H \approx 1$ nm, on obtient pour C_H une valeur de 0,7 $F \cdot m^{-2}$ soit 70 $\mu F \cdot cm^{-2}$.

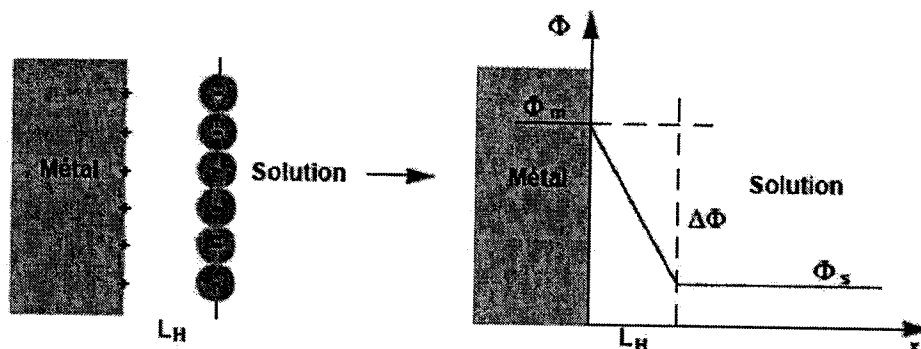


Fig. I. 4: Modèle de la double couche électrique d'après Helmholtz

- » - *Modèle de Gouy-Chapman :*

Contrairement à ce que nous venons de voir dans le cadre du modèle de Helmholtz, la capacité de la double couche peut dans certains cas dépendre de la concentration des ions dans l'électrolyte. Ce comportement, particulièrement observé pour les solutions faiblement concentrées, résulte de l'agitation thermique des ions. En effet, contrairement à la figure I. 4 ci dessus, les ions en solution n'occupent pas une position fixe dans un plan.

Ils sont en réalité répartis selon une distribution statistique de Boltzmann dans une zone située à proximité de la surface du métal appelée *double couche diffuse* ou couche de *Gouy-Chapman* (Figure I. 5). La largeur de cette zone L_{GC} peut être de l'ordre de 30 nm, dépassant donc largement la double couche de *Helmholtz*.

En considérant une répartition des ions selon une statistique de *Boltzmann*, on obtient pour la capacité de double couche :

$$C_{GC} = \left(\frac{\epsilon_{H_2O} \epsilon_0}{L_{GC}} \right) \cosh \left(\frac{zF\Delta\Phi}{2RT} \right) \quad (I. 2)$$

avec

$$L_{GC} = \left(\frac{\epsilon_{H_2O} \epsilon_0 RT}{2Cz^2 F^2} \right) \quad (I. 3)$$

où z et C représentent la charge et la concentration des ions en solution, et F la charge d'une mole d'électrons (96500 C).

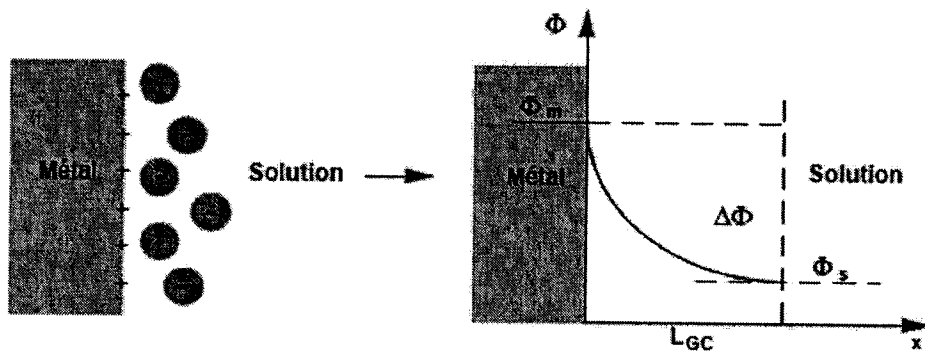


Fig. I. 5: Model de la double couche électrique d'après Gouy et Chapman

L'évolution du potentiel à l'intérieur de la couche est représentée par :

$$\Phi(x) = \Phi_m \exp\left(-\frac{x}{L_{GC}}\right) \quad (I. 4)$$

Cette théorie de *Gouy-Chapman* s'applique également aux matériaux isolants. Au lieu du potentiel Φ_m correspondant à la valeur $x = 0$, on parle alors de "potentiel zéta" Φ_ξ . Contrairement au potentiel du métal, on ne peut pas faire varier le potentiel zéta en appliquant une tension électrique.

- » - *Model de Stern* :

Ce modèle, schématisé dans la figure I. 6, est en fait une combinaison des deux modèles précédents.

La différence de potentiel $\Delta\Phi$ entre le métal et la solution comprend donc deux termes, l'un $\Delta\Phi_H$, dû à une couche compacte de type *Helmholtz*, et l'autre, $\Delta\Phi_{GC}$, rendant compte d'une couche diffuse de type *Gouy-Chapman*: $\Delta\Phi = \Delta\Phi_H + \Delta\Phi_{GC}$.

Par analogie avec un circuit électrique contenant deux condensateurs en série, on obtient, pour la capacité de double couche, la relation suivante :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}} \quad (I. 5)$$

La capacité résultante dépend donc essentiellement de la plus petite des capacités.

Le modèle de *Stern* donne une bonne description du comportement électrique de l'interface métal-solution pour de nombreux systèmes, mais il ne permet pas de

rendre compte de manière satisfaisante de l'influence de la nature chimique des anions et de l'orientation cristalline de la surface du métal sur la capacité de la double couche.

D'autres modèles plus élaborés, basés sur des considérations de la mécanique quantique, permettent de rendre compte des différences observées en fonction de l'orientation cristalline par une prise en compte de la distribution des électrons.

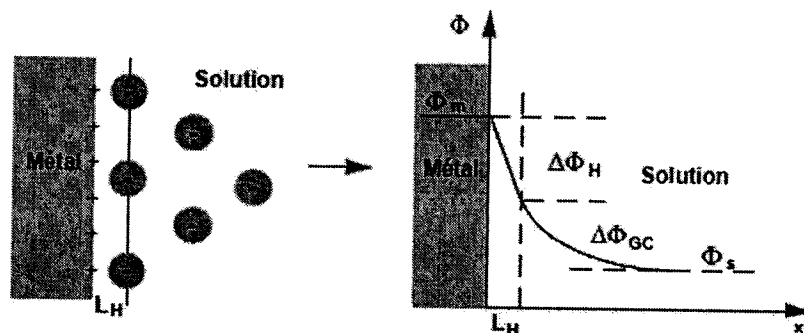


Fig. I. 6: Model de la double couche électrique d'après Stern

I.1. 2. Morphologie de la corrosion

Le plus souvent la première manifestation tangible de la corrosion est d'ordre visuel. On constate le phénomène par sa localisation ou par la modification de l'aspect extérieur de l'objet qu'il affecte. En réalité, il n'y a pas de relation biunivoque entre le type de corrosion et la morphologie du dommage. Cette dernière permet tout au plus de privilégier certaines formes de corrosions possibles.

Aussi, les diverses formes de corrosion ont souvent un nom évocateur de la manière dont elles se manifestent. C'est le cas de la corrosion uniforme (générale) et de la corrosion localisée [7]. D'autres formes de la corrosion porte un nom associé au mécanisme mis en œuvre ; c'est le cas de la corrosion sous contrainte, de la corrosion par effet de crevasse et de la corrosion – érosion.

-> La corrosion uniforme:

C'est le phénomène de corrosion le plus simple et le mieux connu. Il survient dans le cas d'un environnement homogène (absence de gradient de température, de

pression ou de concentration le long de l'interface) et lorsque le métal lui-même présente vis-à-vis de cet environnement un comportement suffisamment homogène. Cette homogénéité du comportement peut être le fait soit d'une homogénéité intrinsèque du matériau due à l'absence d'inclusions ou de défauts structuraux, soit à la non sélectivité de l'environnement vis-à-vis de ces défauts.

La corrosion uniforme se manifeste avec la même vitesse de corrosion en tous les points du métal.

Dans certains cas particuliers, cette corrosion générale peut être notablement accélérée par action d'agents extérieurs au couple matériau milieu environnant. C'est le cas par exemple du phénomène connu sous le nom de «corrosion par courant vagabonds».

La corrosion générale des matériaux peut aussi être accélérée par la présence de bactéries, notamment lorsque le sol est riche en sulfures (par exemple des pyrites) ou en sulfates. Ce phénomène, connu sous le nom de biocorrosion résulte de la production d'espèces oxydantes par les bactéries présentes dans le milieu ou fixées à la surface du matériau sous la forme d'un «biofilm».

Le cas de la corrosion générale le plus fréquemment rencontré reste toute fois le phénomène de corrosion atmosphérique qui résulte de la réaction de l'oxygène de l'air à température ambiante avec le métal.

-→ **La corrosion localisée :**

Ce phénomène survient lorsque le matériau est mis en présence d'un environnement présentant vis-à-vis de lui un comportement sélectif. Cette sélectivité peut avoir des origines multiples tant au niveau du matériau (alliage, hétérophase, présence d'inclusions, protection de surface localement défectueuse, matériau bimétallique...) qu'au niveau de l'environnement (variation locale de composition, de pH ou de température).

*- **La corrosion galvanique:** Elle résulte de la formation d'une pile électrochimique (figure I. 7) entre deux métaux, qui conduit à une hétérogénéité de l'attaque. Elle

est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure, créant une pile électrochimique.

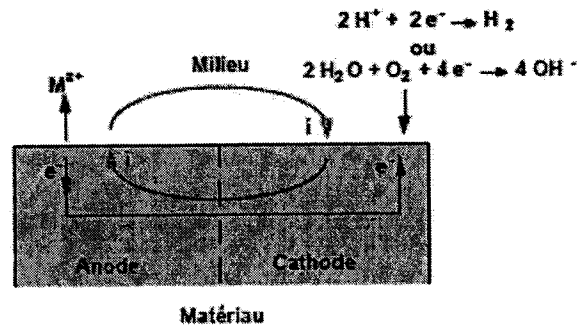


Fig. I. 7: Représentation schématique d'une pile de la corrosion caverneuse

* - **La corrosion par piqûres:** Cette corrosion est produite par certains anions, notamment les chlorures, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince. Elle induit typiquement des cavités de quelques dizaines de micromètre de diamètres. La corrosion par piqûres est un phénomène très répandu qui concerne une grande variété de matériaux comme les aciers, les aciers inoxydables, les alliages de nickel, de titane, d'aluminium ou de cuivre. Selon le schéma de la figure I. 8, on distingue deux étapes dans le processus de corrosion par piqûres, l'amorçage qui se produit lors de la rupture locale de la passivité et la propagation.

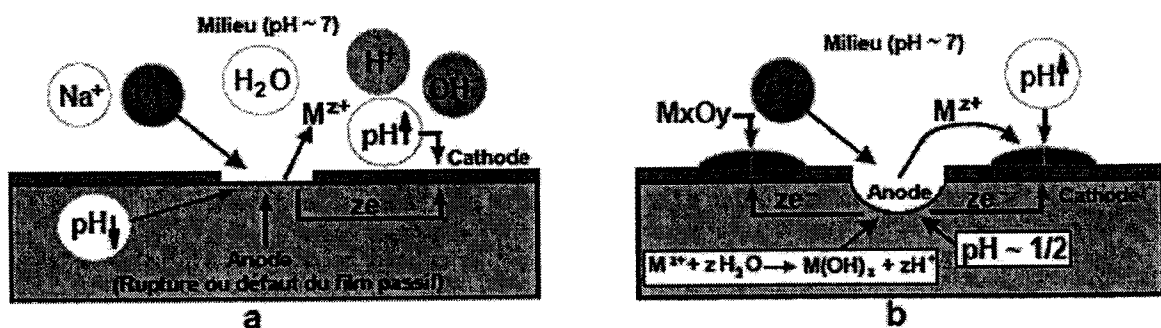


Fig. I. 8: Amorçage (a) et propagation (b) d'une piqûre.

(les réactions cathodiques sont : $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$
 et $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$)

*- **La corrosion intergranulaire:** La corrosion intergranulaire est une attaque sélective aux joints de grains. Souvent il s'agit de phases qui ont précipités lors d'un traitement thermique. Comme son nom l'indique, cette forme de corrosion se manifeste par une attaque localisée aux joints des grains du matériau. Ces derniers en effet constituent des zones désordonnées par rapport au réseau cristallographique plus régulier des grains. Ils contiennent de ce fait de nombreux défauts de structure (lacunes, dislocations) favorables à la précipitation de phases intermétalliques ou de composés métalliques tels que les carbures, ainsi qu'à la ségrégation d'impuretés en solution solide

*- **La corrosion-érosion:** La corrosion-érosion affecte de nombreux matériaux (l'aluminium, l'acier...) et particulièrement le cuivre en milieu marin. Ce phénomène correspond à une dégradation de la surface sous l'effet de l'impact de particules de gouttelettes, d'un jet, ou sous l'action d'un écoulement turbulent au voisinage d'un défaut de surface, et conduit à un amincissement local qui revête souvent l'aspect d'une piqûre allongée.

La turbulence ainsi créée contribue à éroder le film protecteur jusqu'à le faire disparaître créant ainsi une pile de corrosion (figure I. 9)

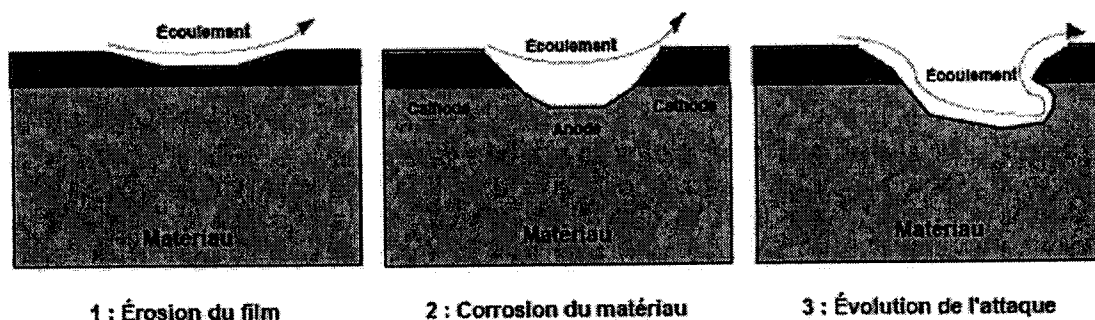


Fig. I. 9: représentation schématique du phénomène de corrosion-érosion

*- **La corrosion-cavitation:** Elle désigne la dégradation progressive du matériau sous l'action conjuguée de la corrosion et de l'implosion de bulles de cavitation. Le phénomène de cavitation est bien connu en mécanique des fluides,

consiste en la formation de bulles dans un écoulement turbulent suite à une diminution locale de pression en dessous de la tension de vapeur du fluide.

Lorsque ces bulles atteignent une zone où la pression est plus forte, elles imposent en produisant une onde de choc. Cette dernière induit une fatigue locale du matériau conduisant à des ruptures répétées du film passif et à une attaque localisée. Ce phénomène affecte particulièrement les hélices de navires et les parties rotatives de pompes ou de turbines hydrauliques.

*- **La corrosion sous contrainte:** Cette corrosion résulte de l'action conjuguée d'une contrainte mécanique (résiduelle ou appliquée), et d'un milieu agressif vis-à-vis du matériau, chacun de ces facteurs pris séparément n'étant pas susceptible à lui seul d'endommager la structure. Les surfaces de rupture présentent un aspect fragile et la perte de matière est généralement très faible (Figure I. 10).

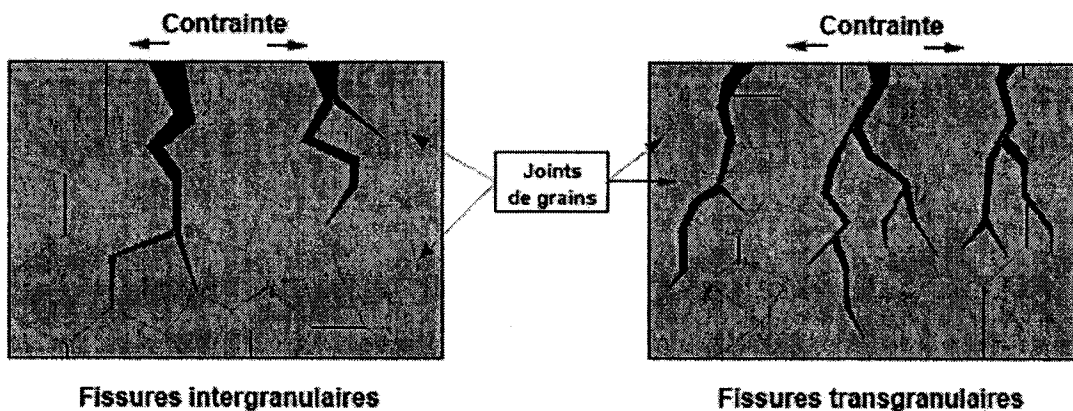


Fig. I. 10: Représentation schématique de la corrosion sous contrainte observée au microscope

I. 1. 3. Facteurs de la corrosion

Les phénomènes de corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs, qui peuvent être classés en quatre groupes principaux:

- Facteurs métallurgiques (structure du métal ou alliage, la composition chimique...)

- Facteurs définissant les conditions d'emploi (la surface, la forme des pièces, l'emploi d'inhibiteur et les sollicitations mécaniques: chocs, contraintes, frottements...).

- Facteurs définissant le milieu corrosif (la composition chimique de l'environnement, la teneur en oxygène dans le milieu, le pH de ce dernier, la température et la pression).

- Facteurs qui dépendent du temps (vieillessement, les tensions mécaniques et les modifications des revêtements mécaniques).

I. 1. 4. Protection contre la corrosion

Actuellement, les recherches s'orientent vers la compréhension des mécanismes de la corrosion, car seule la connaissance détaillée de ces mécanismes pourra apporter des idées sur les mesures préventives prises au bon moment afin d'éviter de nombreux problèmes.

Pour garantir une certaine durée de vie à un objet, notamment pour les industries telles que le nucléaire, l'industrie chimique ou l'aéronautique où les risques d'accidents peuvent avoir des conséquences particulièrement graves pour les personnes et l'environnement, il faut faire un recours aux diverses méthodes de prévention de la corrosion. Ces dernières sont classées par convention en cinq groupes (figure I. 11) :

1- Catégories d'alliages et domaines d'emploi: L'une des méthodes les plus utilisées, pour éviter la corrosion d'un matériau dans un environnement donné, est de choisir l'alliage qui s'adapte le mieux à cet environnement, nous citons par exemple: les aciers inoxydables, les alliages de cuivre, les alliages d'aluminium, les alliages de nickel, le titane, les alliages de zirconium.

2- Protection par la géométrie des pièces: Il est possible de diminuer les risques de corrosion en donnant aux objets une forme adaptée aux conditions d'utilisation, et ainsi d'influencer notablement sur leur durée de vie par exemple dans le cas de la corrosion-érosion et corrosion-cavitation, le risque d'apparition de ces phénomènes

peut être diminuer par conception appropriée, des canalisations véhiculant des fluides à vitesse élevée. On évitera en particulier les variations brutales de section créant des zones de turbulence ou des changements brusques de direction.

3- Protection par revêtements: C'est l'isolation de la surface métallique du milieu corrosif par l'application d'un revêtement protecteur métallique ou organique (peinture, matière plastique) qui est couramment employé pour l'acier, notamment contre la corrosion atmosphérique. On peut aussi appliquer ce revêtement sur d'autres substrats comme le cuivre ou le laiton par une modification de la surface du matériau (la phosphatation, la chromation, l'anodisation).

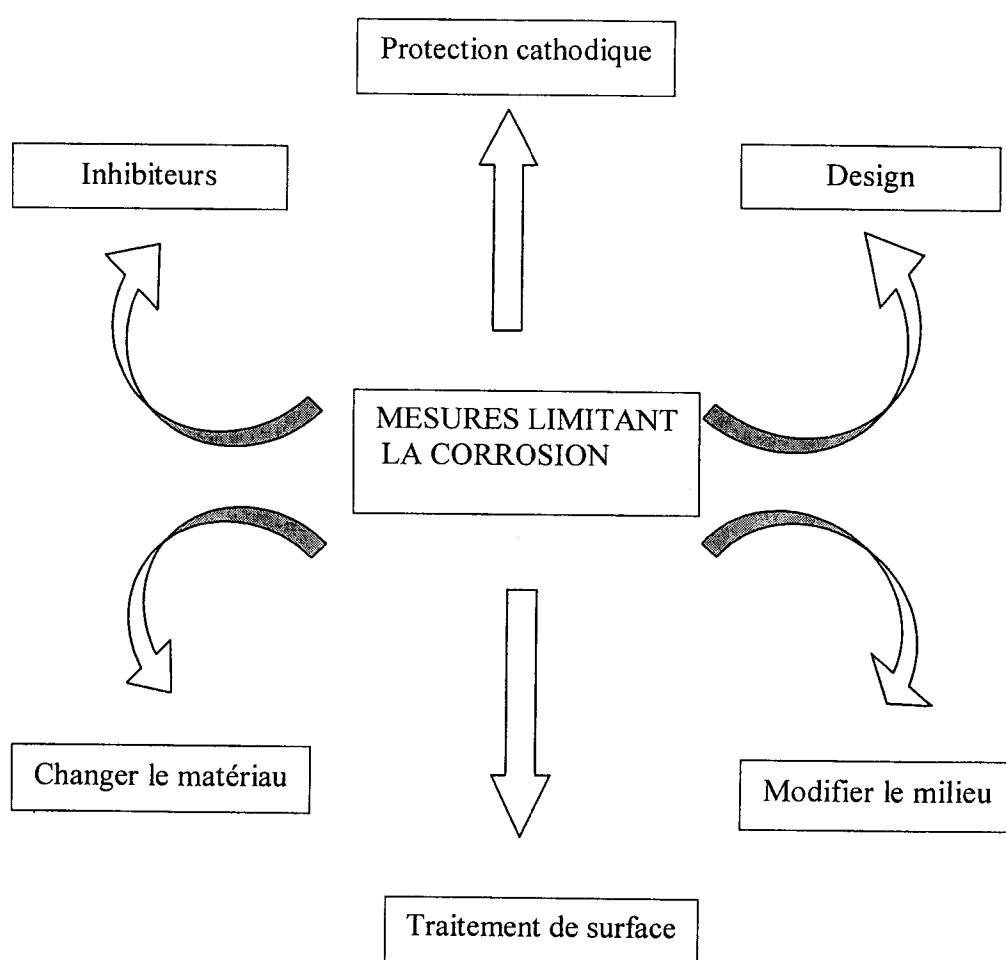


Fig. I. 11: Moyens de prévention de la corrosion

4- Emploi d'inhibiteurs de corrosion: C'est l'utilisation d'une substance chimique en petite quantité aux milieux pour diminuer la vitesse de corrosion du matériau métallique à protéger. Leur domaine d'emploi recouvre les milieux acides, la vapeur et les eaux de refroidissement.

Actuellement, il n'existe pas de système inhibiteur universel et chaque situation doit faire l'objet d'une analyse englobant l'ensemble des matériaux présents, la teneur en sel, le pH et la concentration, la température....

Nous citons quelques types d'inhibiteurs classiquement utilisés, par exemple, dans le cas d'un circuit véhiculant de l'eau déminéralisée (peu corrosif compte tenu de sa résistivité élevée) l'ajout de faible concentration comme les chromates, les nitrites, les polyphosphates ou le borax permettent d'obtenir une bonne protection.

5- Protection électrochimique: Parmi plusieurs moyens employés pour lutter contre la corrosion, la protection électrochimique doit son originalité au fait qu'elle consiste à agir de manière contrôlée sur les réactions d'oxydations et de réductions qui se produisent lors du phénomène de corrosion. En effet, cette méthode consiste à imposer au métal à protéger une valeur de potentiel pour laquelle la vitesse d'attaque devient très faible, voire nulle. On distingue la protection cathodique qui consiste à abaisser le potentiel d'électrode du métal et la protection anodique d'origine plus récente qui repose sur la passivation du matériau en milieu considéré.

En ce qui concerne les principaux domaines d'application de la protection cathodique qui est généralement utilisée en association avec un autre mode de protection conventionnel par revêtement ou par peinture, ceci afin de limiter la densité de courant fournie par les anodes ou le générateur, par exemple:

- Dans les structures enterrées, comme les canalisations et les réservoirs de stockage, la disposition des anodes est en fonction de la taille des installations.

- Dans les structures immergées comme les carènes ou installations fixées (jetées, appontements, plates-formes de forage offshore) en eau de mer ou en eau douce.

- Dans les structures contenant l'agent corrosif comme les réservoirs, les citernes, cales de navires, conduites, condensateurs.... Parmi les exemples industriels d'utilisation pour la protection d'une cuve de camion citerne en acier inoxydable destinée au transport d'acide sulfurique. Avant d'employer cette méthode, il est nécessaire d'avoir recours à des essais préliminaires permettant de déterminer la densité de courant correspondant à l'établissement de la passivité ainsi que le domaine de potentiel pour lequel le matériau reste passif.

I. 2. INHIBITION DE LA CORROSION

I. 2. 1. Historique

Tout comme bien d'autres domaines, il est difficile de déterminer l'origine exacte de l'inhibition considérée comme une technologie à part. Néanmoins, il y a quelques décennies, il a été observé que le dépôt calcaire formé à l'intérieur des conduites transportant certaines eaux naturelles protège cette conduite ; plutôt que d'améliorer sans cesse la résistance à la corrosion des conduites en agissant directement sur ces dernières, il s'avère plus pratique d'ajuster les concentrations minérales des solutions transportées, qui sont à l'origine des dépôts calcaires «protecteurs».

En 1945, on comptait moins de 30 papiers traitant de l'inhibition. Dans un article de 1948, Waldrip se referait à un rapport datant de 1943 au sujet de sa discussion concernant la protection contre la corrosion des puits de pétrole [9]. De nombreux articles concernant l'inhibition de la corrosion ont été rédigés durant la période courant 1945 à 1954, ceux-ci traitaient entre autres de l'inhibition dans les domaines de l'aviation, des chaudières, des circuits de refroidissement, des moteurs diesel, des sels de déneigement des raffineries de pétrole, des pétroliers...

Les articles publiés durant cette période témoignent d'un grand développement technologique en matière d'inhibition.

Durant les cinquante dernières années, un nombre croissant de résumés d'articles et d'autres ouvrages évoquant ce sujet a été recensé.

I. 2. 2. Définition et propriétés

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle retenue par la «National Association of Corrosion Engineers» (NACE) [9] est la suivante: un inhibiteur est «une substance» qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu [10].

Malgré le fait que la méthode de protection des métaux basée sur l'utilisation des inhibiteurs était connue depuis longtemps, seulement que l'enregistrement du premier monographe consacré aux inhibiteurs de corrosion des métaux n'a été publié que vers les années cinquante du vingtième (21) siècle par Rezenfel'd [11].

Les inhibiteurs de corrosion doivent abaisser la vitesse de corrosion des matériaux en se fixant à la surface de ces derniers. Ils agissent soit par la formation d'un produit insoluble ou bien d'un film adsorbé [12] en créant une barrière entre le métal à protéger et l'électrolyte.

Les inhibiteurs de corrosion réduisent la surface active du matériau et / ou changent l'énergie d'activation du processus de corrosion [13] en conservant les caractéristiques physicochimiques du métal. Ils doivent être non seulement stables à la température d'utilisation, efficaces à faible concentration, compatibles avec les normes de non toxicité et peu onéreux, mais également ne pas influencer sur la stabilité des espèces contenues dans le milieu.

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

- soit comme protection permanente ; l'inhibiteur permet alors l'utilisation des matériaux métalliques (ferreux non alliés par exemple) dans des conditions satisfaisantes de résistance à la corrosion ; une surveillance primordiale de l'installation [14].

- soit comme protection temporaire pendant une période où la pièce où l'installation est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage) ; ou encore lorsque la pièce est soumise à des usinages très sévères

comme le perçage, le toraillage, le forage et le filetage, dans ce cas, le contrôle du système est à priori plus simple et la révision du comportement des inhibiteurs dans le temps étant plus facile à faire.

I. 2. 3. Nature des molécules de l'inhibiteur

I. 2. 3. 1. Les inhibiteurs organiques

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

Les molécules organiques sont généralement constituées de sous produits de l'industrie pétrolière [15]. Ces composés doivent généralement être solubles à la fois dans la phase aqueuse et dans la phase organique. Cela explique en partie l'utilisation de molécules aromatiques et macromolécules à chaînes linéaires ou branchées qui possèdent une partie non polaire (hydrophobe) relativement volumineuse, constituée principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène et une partie polaire (hydrophile) constituée d'un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal tel l'azote (amines, ammoniums quaternaires, amides, imidazolines, triazoles...), l'oxygène (alcools acétyléniques, carboxylates, oxadiazoles...), le soufre (dérivés de la thiourée, mercaptan, sulfoxydes, thiazoles) ou le phosphore (phosphanates).

L'une des limitations dans l'utilisation de ces produits peut être l'élévation de température, les molécules organiques étant souvent instables à chaud.

*- Les composés organiques azotés sont plus particulièrement utilisés dans le domaine du décapage acide des métaux et celui de l'industrie pétrolière, ce sont essentiellement des:

- *Amines primaires* (alkylamines, assylamines tels que l'aniline et ses dérivés [16, 17]);

- *Amines secondaires* (amines éthoxylées, saturées ou insaturées [18]);

- *Amines tertiaires* (hexaméthylène tétramine [19], triazoles tels que le benzotriazols [20] et le tolyltriazole [21]);

- *Ammoniums quaternaires* (dérivés halogénés de sel d'ammonium [22];

- *Composés azotés hétérocycliques dérivés de la pyridine [23] et la quinoléine [24]* ;

- *Composés mixtes* résultant de la condensation amine et d'autres fonctions organiques (les bases des mannich [25], les amides et les imidolines [26]) ;

En plus du rôle important joué par l'adsorption de ces composés à la surface des métaux, les composés azotés peuvent avoir des effets spécifiques : action filmante à la surface du métal ; effet de neutralisation ou d'alcalisation du milieu corrosif ; hydrophobisation de la surface du métal [27].

*- Les composés organiques soufrés sont généralement d'une utilisation moins courante que les composés azotés, quoi qu'ils puissent être largement aussi efficaces, notamment à température élevée. Les domaines d'utilisations de ce type de composés sont les mêmes que pour les composés azotés : décapage des métaux et industrie pétrolière. Les produits les plus connus sont les dérivés de la thiourée [28] ; les mercaptans [29], les composés sulfonium [30] ; les sulfoxydes [31] ; thiocyanates [32] et les thiazoles [33]. L'addition de formaldéhyde est classique dans le but de minimiser les risques de pénétration de l'hydrogène [34].

Signalons toutefois qu'un composé contenant à la fois de l'azote et du soufre serait meilleur inhibiteur qu'un composé contenant seulement l'un ou l'autre de ces atomes [35].

D'autre part, Machu recommande l'utilisation des composés contenant du soufre pour inhiber la corrosion en milieu sulfurique et des composés contenant de l'azote en milieu chlorhydrique [36- 38].

*- Les composés organiques contenant de l'oxygène qui est le centre actif responsable des propriétés inhibitrices sont peu nombreux au regard des composés azotés ou soufrés cités précédemment. Parmi les molécules oxygénées citons :

- Les alcools acétyléniques (alcool propagylque, butynediol 1-4 et 1-octyne-3ol [39, 40] qui sont de bons inhibiteurs en milieu HCl qu'en milieu H₂SO₄.

- Les acides carboxyliques et carboxylates: (essentiellement instables à chaud tel que le benzoate de sodium pour la protection des aciers ordinaires).

I. 2. 3. 2. Les inhibiteurs minéraux

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité voire en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Les phénomènes d'inhibition (anions ou cations) sont assurés par les produits de dissociation en solution.

Les cations inhibiteurs sont essentiellement Ca²⁺ et Zn²⁺ et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH⁻.

Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo anions de type XO₄ⁿ⁻ tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates [41- 44].

Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plus part des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement. Dans ce cadre, il y a un procédé de préparation de nouveaux complexes organiques de chrome III et d'autre cations (Zn²⁺, Ca²⁺, Mn²⁺, Sn²⁺, Al³⁺, Zn²⁺, Fe²⁺...) efficaces contre la corrosion et non toxiques [45].

I. 2. 4. Les classes d'inhibiteurs

Il existe plusieurs possibilités de classer les inhibiteurs, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières [46] (Figure I. 13)

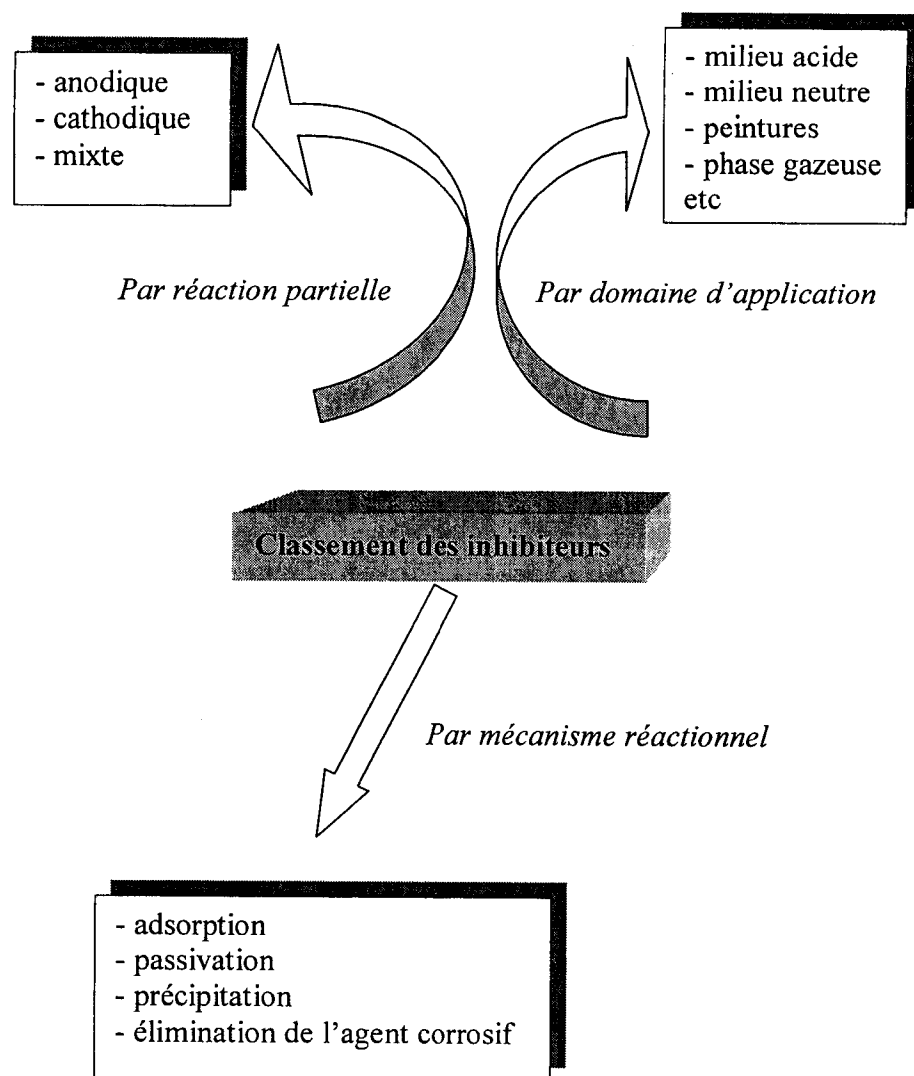


Fig. I. 13: Classement des inhibiteurs de corrosion

I. 2. 4. 1. Utilisation industrielles courantes

Les inhibiteurs ont plusieurs domaines d'application :

*- En milieu aqueux (dans l'industrie pétrolière), les inhibiteurs pour milieux acides sont employés entre autre pour éviter une attaque électrochimique de l'acier lors du décapage, forage, extraction, raffinage, stockage et transport. Les inhibiteurs pour milieux neutres servent surtout à protéger des circuits de refroidissement.

*- En milieux organiques, de grandes quantités d'inhibiteurs de corrosion sont utilisées dans les lubrifiants pour moteurs et dans l'essence ; ces liquides contiennent

souvent des traces d'eau et des espèces ioniques qui peuvent provoquer une corrosion.

Les inhibiteurs utilisés pour peintures sont essentiellement des pigments inorganiques ou des tannins.

*- Les inhibiteurs pour phases gazeuses sont généralement employés pour une protection temporaire des métaux, que ce soit pendant le décapage acide, les nettoyages des installations ou le stockage à l'atmosphère. Il s'agit le plus souvent de composés organiques ayant une pression de vapeur élevée notamment certaines amines.

I. 2. 4. 2. Mécanisme d'action électrochimique (influence sur les réactions électrochimiques partielles)

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes (regroupant alors les deux premières propriétés). La distinction entre les inhibiteurs cathodiques, anodiques et mixtes est basée sur la relation entre le mode d'action de ces derniers [47] et les variations cinétiques causées par ces inhibiteurs [48]. Elles permettent en outre de classer les inhibiteurs en fonction du processus qu'il inhibe préférentiellement.

De manière générale, les inhibiteurs de corrosion agissent soit par formation d'un produit insoluble, d'un film d'oxyde ou bien d'un film adsorbé qui forme une couche barrière sur la surface métallique qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège anodique du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide), voire figure I. 14 [49].

Les inhibiteurs anodiques doivent être utilisés avec précaution. En effet, si le film protecteur est altéré par une rayure ou par une dissolution, ou si la quantité d'inhibiteurs est insuffisante pour le restaurer, la partie exposée se corrode en piqure

profonde par diffusion des ions métalliques (à travers ce film) qui définit le degré déterminant de la vitesse de corrosion.

En matière de corrosion localisée, la corrosion par piqûre est une forme particulièrement insidieuse ; l'attaque se limite à des trous très localisés et pouvant progresser très rapidement en profondeur tout en conservant le reste de la surface indemne.

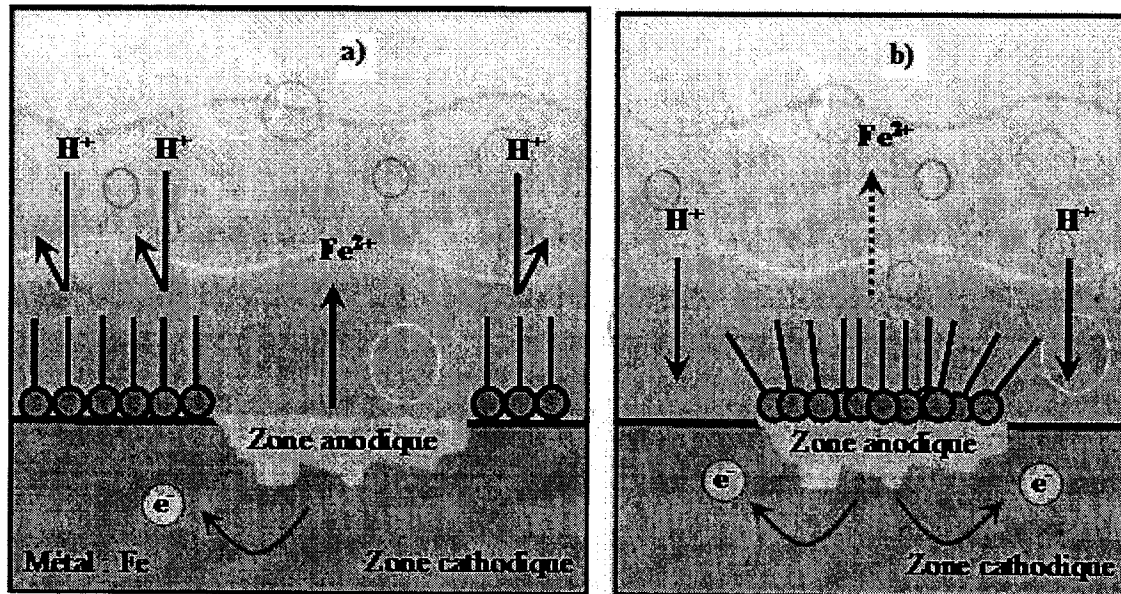


Fig. I. 14: Formation des couches barrières a) cathodiques et b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide [49]

Les inhibiteurs mixtes agissent à la fois sur le processus cathodique et anodique [50, 51] mais ils modifient peu le potentiel de corrosion [1].

Lorsque la corrosion est sous contrôle cathodique (la polarisation des cathodes est plus importante que celle des anodes), l'inhibiteur a un caractère cathodique et la surface des cathodes diminue avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur, tandis que celle des anodes reste inchangée. Même si la quantité d'inhibiteur ajoutée

est insuffisante pour recouvrir toutes les cathodes, l'intensité du courant de corrosion diminue (figure I. 15a).

Si l'inhibiteur est anodique (figure I. 15b) la surface des anodes diminue avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur. Si elle est insuffisante, c'est-à-dire si une partie des anodes reste non couverte, la densité de courant sera très élevée sur ces anodes et engendrera une corrosion par piqûres.

Un inhibiteur mixte diminue la vitesse des deux réactions partielles, anodiques et cathodiques, mais il modifie peu le potentiel de corrosion.

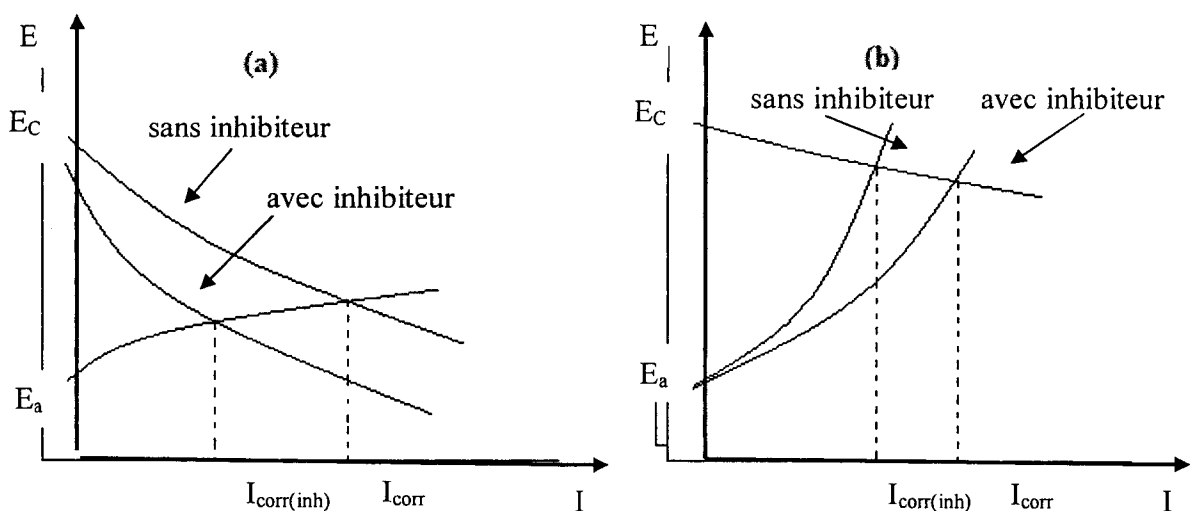


Fig. I. 15: (a) contrôle cathodique de la corrosion, action d'un inhibiteur cathodique ; (b) contrôle anodique de la corrosion, action d'un inhibiteur anodique ;

I. 2. 4. 3. Mécanisme d'inhibition

Quelque soit le mécanisme exact par lequel chaque inhibiteur agit dans les conditions dans lesquelles il est placé, il existe un certain nombre de considérations de bases valables pour tous les inhibiteurs :

*- La corrosion étant un processus essentiellement électrochimique, l'action de l'inhibiteur ne peut se faire qu'au niveau d'une étape des réactions élémentaires

(transport d'espèces en solution, formation d'intermédiaires superficiels, adsorption des espèces à la surface des phases solides, transfert de charges électroniques).

*- L'intervention de l'inhibiteur dans le processus de transport des espèces électronégatives (oxygène, protons, produits de réaction) au sein de la solution étant peu probable, le mécanisme d'action d'un inhibiteur est le plus souvent à rechercher au voisinage immédiat à la surface.

On peut concevoir l'action de l'inhibiteur par :

*- L'interposition d'une barrière entre le métal et le milieu corrosif, dans ce cas, qui est essentiellement celui des milieux acides, le rôle de l'adsorption du composé à la surface sera primordiale.

*- Par ajout des agents tampons, qui augmentent le pH près de la surface métallique et favorisent la passivation dans certains cas. Certains inhibiteurs oxydants provoquent une passivation spontanée du métal diminuant ainsi la vitesse de corrosion.

*- La formation de films superficiels par précipitation de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles. Ces films réduisent l'accessibilité de la surface vis-à-vis de l'oxygène et en plus, ils bloquent partiellement la dissolution anodique.

*- Par élimination de l'agent corrosif, cette technique n'est applicable que dans les systèmes fermés. Elle se pratique notamment dans les circuits d'eau chaude fermés des centrales thermiques.

— Mécanismes d'action interfaciale

C'est le troisième mode de classement des inhibiteurs qui différencie ceux-ci à partir de leur mode de fixation sur la surface métallique [52]. Les inhibiteurs d'adsorption ou «d'interface», c'est-à-dire ceux qui agissent en formant des films bidimensionnels de molécules adsorbées à la surface du métal, sont plutôt observés dans les milieux acides, alors que les inhibiteurs dits «d'interphase» qui forment des films tridimensionnels intégrant les produits de dissolution du substrat sont spécifiques des milieux neutres ou alcalins. Il existe cependant des exceptions à ces

règles de comportement, par exemple certaines molécules organiques agissent par simple adsorption à la surface du métal c'est le cas des amines filmantes pour la protection de l'acier en milieux aqueux de pH neutre [16].

a). Inhibition d'interface

L'adsorption est un phénomène de surface universel car toute la surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en comptant atomes et molécules se trouvant à proximité. Deux types d'adsorption peuvent être distingués : La physisorption (formation de liaisons faibles) et la chimisorption. Il y'a deux types de forces à distinguer :

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

Les espèces adsorbées physiquement par la présence de forces électrostatiques ou de Van der Waals se condensent rapidement sur le métal. Mais elles sont facilement supprimées de la surface par immersion dans une solution sans inhibiteurs. Celles qui sont chimisorbées avec répartition ou transfert de charges entre la molécule organique et les atomes du métal, se condensent plus lentement en dégageant une forte chaleur d'adsorption. Ce type d'adsorption dépend de la charge ionique de l'inhibiteur et des charges électriques présentes à la surface du métal. De ce fait, on observe souvent des effets de synergie avec les ions tels que les chlorures, les iodures et les bromures.

b) Inhibition d'interphase

Cette forme d'inhibition est due à la formation d'un film tridimensionnel entre le substrat corrodé et les molécules d'inhibiteurs [53, 55]. Les inhibiteurs

d'interphase ne sont pas seulement adsorbés aux interfaces métal/oxyde et oxyde/électrolyte, mais sont également incorporés dans les couches barrières (en formant des complexes par exemple); conduisant à des réseaux homogènes et denses présentant une faible porosité et une bonne stabilité.

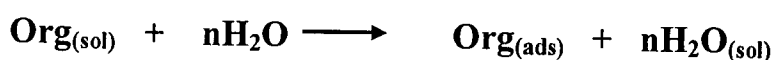
I. 2. 5. Inhibition en milieu acide

Les molécules d'adsorption, c'est-à-dire ceux qui agissent en formant des films de molécules adsorbées à la surface du métal, sont plutôt utilisées en milieu acide, alors que les inhibiteurs formant des films tridimensionnels de produits de réaction sont spécifiques des milieux neutres et alcalin.

Dans les milieux acides, les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés sont des molécules de type organique. Ils agissent par adsorption à la surface des métaux, avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion pour diminuer la vitesse.

I. 2. 5. 1- Adsorption des inhibiteurs organiques

Dans les solutions aqueuses, en raison de leur caractère polaire les molécules d'eau s'adsorbent à la surface du métal. Les inhibiteurs organiques les plus efficaces doivent donc déplacer les molécules d'eau adsorbées. D'après Bockris [56], 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 molécule 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'air géométrique de la molécule organique par rapport à celle de l'eau. Le déplacement des molécules d'eau par des molécules organiques est

gouverné par une énergie d'interaction entre le métal et ces molécules d'eau. La variation globale d'énergie libre G_{ads} qui en résulte peut s'écrire selon l'équation de Gibbs-Helmoltz:

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads} \quad (I. 6)$$

Pour que l'adsorption soit effective, il faut que ΔG_{ads} soit négative. ΔG_{ads} étant toujours négative (les atomes perdent des degrés de liberté durant le processus d'adsorption), il s'ensuit que ΔH_{ads} est négative et donc l'adsorption est un phénomène exothermique.

La chaleur d'adsorption Q_{ads} est définie comme étant l'opposé de la variation d'enthalpie ΔH_{ads} soit :

$$Q_{ads} = -\Delta H_{ads} \quad (I.7)$$

La valeur de Q_{ads} va nous permettre de distinguer deux phénomènes d'adsorption.

a) Adsorption physique ou physisorption

L'adsorption physique résulte d'une interaction électrostatique entre les ions ou les dipôles des molécules organiques et la surface du métal électriquement chargée. L'adsorption physique est un phénomène purement physique et réversible, qui n'implique aucune énergie d'activation. En générale la chaleur d'adsorption physique ne dépasse pas 20 kJ/mol, ce qui est comparable à la condensation d'un gaz. Lors de l'adsorption physique, plusieurs couches d'atomes peuvent être adsorbées à la surface du matériau.

Il faut naturellement que l'inhibiteur porte lui-même une charge globale : ion positif, ion négatif ou molécule dipolaire. La force de l'adsorption électrostatique sera fonction de la différence entre les charges portées par l'inhibiteur d'une part et la surface métallique d'autre part. La charge ($q_{Métal}$) du métal est définie par la position du potentiel de corrosion de ce métal par rapport à son potentiel de charge nulle E° [57]. A ce potentiel, il n'y a pas de double couche ionique à la surface du métal, la

charge de celui-ci est nulle, et l'attraction coulombienne n'existe pas. La charge négative portée par le métal, est d'autant plus importante que l'on s'éloigne de E° vers des valeurs de potentiels respectivement positifs ou négatifs [58]. La connaissance de E° doit donc permettre de prédire à la fois la nature des ions adsorbables, suivant leurs charges, et la force de liaison inhibiteur-surface, qui doit être dans certains cas limites, fonction de la quantité $E_{\text{corr}} - E^\circ$, où E_{corr} est le potentiel de corrosion du métal en l'absence d'inhibiteur.

Lorsque le potentiel de corrosion de ce métal a une valeur inférieure à E° , l'adsorption des cations est favorisée. Les anions sont aisément adsorbés quand le potentiel de corrosion du métal se trouve dans la région positive de potentiel par rapport à E° .

b) Adsorption chimique (chimisorption)

La chimisorption est le plus important type d'interaction entre l'inhibiteur et le métal. Dans ce cas, les espèces adsorbées entrent en contact direct avec la surface métallique.

L'adsorption chimique s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées. C'est un phénomène irréversible et spécifique pour chaque métal, c'est un processus lent, dépendant de la température, il est caractérisé par une grande (énergie d'activation) chaleur d'adsorption (de 100 à 500kJ /mol). Ce processus d'adsorption implique des liaisons fortes et stables qui sont dues à la mise en commun d'électrons entre la partie polaire de la molécule et les orbitales d insaturées de la surface du métal.

Les électrons proviennent en grande majorité des doublets non liant des molécules inhibitrices possédant des hétéroatomes tels que O, N, S, P possédant une grande électronégativité.

Le tableau I. 1 met en évidence les différences essentielles ces entre deux types d'adsorption [59].

Tableau I. 1: Comparaison liaison physique- liaison chimique

Adsorption physique	Adsorption chimique
- Force électrostatique	Liaison de coordination (recouvrement des charges ou transfert des charges entre le métal et la molécule inhibitrice)
- Pas de contact direct entre l'inhibiteur et le métal. - Il y'a une couche intermédiaire de molécules d'eau	Contact direct entre l'inhibiteur et la surface métallique
- E_a (l'énergie d'activation est faible) - Le processus est indépendant de la température	- E_a (l'énergie d'activation est élevée) - Le processus est favorisé par élévation de la température
L'adsorption ne dépend pas de la nature du métal, mais seulement de la charge portée par le métal	- L'adsorption dépend de la nature du métal - Elle est favorisée par un métal ayant des orbitales électroniques d vacantes et de faibles énergies (métaux de transition)

I. 2. 5. 2 Les principaux facteurs agissant le phénomène d'adsorption

a) Structure moléculaire des inhibiteurs

Les inhibiteurs organiques s'adsorbent sur les sites actifs de la surface métallique sans altérer le mécanisme des réactions électrochimiques partielles. Ils bloquent les sites et réduisent la vitesse de corrosion cathodique, anodique ou mixte en relation avec le pourcentage des sites actifs recouvert par l'inhibiteur.

Leur efficacité dépend, entre autre, de leur structure moléculaire et de leur concentration.

Les molécules organiques utilisées comme inhibiteurs contiennent une partie non polaire, hydrophobe, relativement volumineuse, constituée principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène, et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou de plusieurs groupes fonctionnels, tels que $-NH_2$ (amine), $-SH$ (mercaptan), $-OH$ (hydroxyle), $-PO_3$ (phosphate)...

La molécule se lie à la surface par son groupe fonctionnel, alors que sa partie non polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active (figure I. 16).

Notons que les chélates peuvent être formés à la surface du métal lorsque l'inhibiteur organique contient plus d'un groupement fonctionnel, pouvant chacun former des liaisons avec les atomes du métal (chélation ou pontage) [60].

Parmi les autres paramètres structuraux pouvant influencer l'efficacité inhibitrice on peut citer:

- L'air moléculaire de l'inhibiteur est projeté sur la surface métallique. Cette projection dépend des différentes possibilités d'arrangements des ions organiques ou de molécules à l'interface métal-solution [61] ;

- L'influence exercée par le poids moléculaire [62] ;

- L'importance de la configuration moléculaire [63] ;

- L'influence des différents descripteurs de la molécule, à savoir l'énergie HOMO et le moment dipolaire déterminés par la chimie quantique ;

b) Influence de la densité électronique

Plusieurs inhibiteurs organiques possèdent aux moins un groupement fonctionnel considéré comme centre de la chimisorption. Dans ce cas la force de liaison établie entre le métal et le composé organique dépend de la densité électronique de l'hétéroatome. En effet l'efficacité inhibitrice de l'inhibiteur varie inversement avec l'électronégativité des groupements fonctionnels [64, 65]. Elle augmente dans l'ordre O, N, S, Se, P.

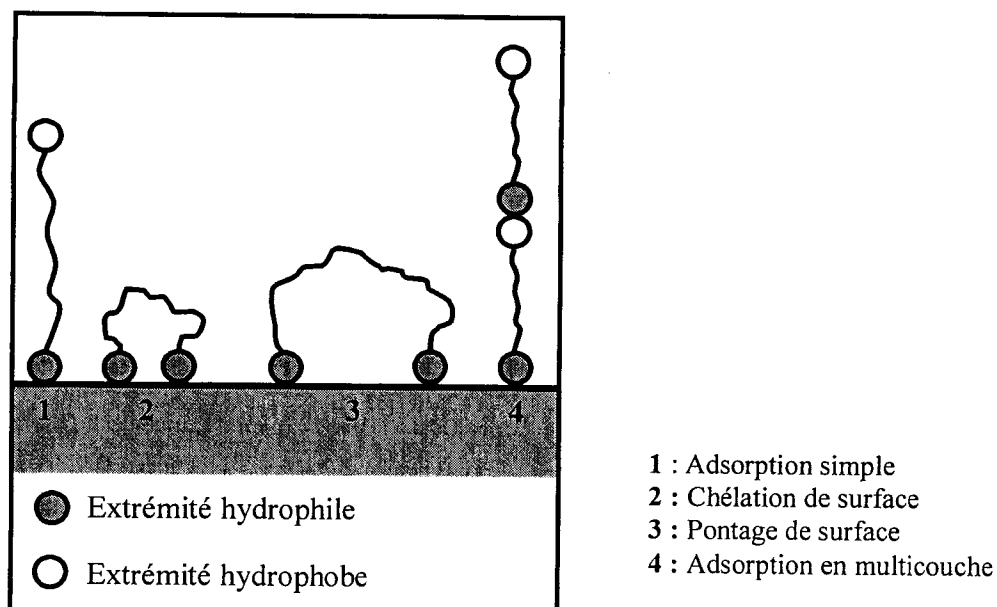


Fig. I. 16: Modes d'adsorption des inhibiteurs organiques sur une surface métallique

c) Influence de la concentration

— Isotherme d'adsorption

Une autre façon de mettre en évidence la relation, à une température donnée, entre la quantité d'une espèce dans la phase liquide ou gazeuse avec la surface s'appelle l'isotherme d'adsorption.

La quantité d'espèce «i» adsorbée sur la surface est exprimée par le recouvrement (θ_i) de la surface, qui représente le rapport du nombre de sites d'adsorption effectivement occupés N_i au nombre de sites total N_0 :

$$\theta_i = \frac{N_i}{N_0} \quad (\text{I. 8})$$

Le recouvrement du matériau par adsorption d'une espèce à sa surface est partiellement utilisé comme moyen de lutte contre la corrosion en milieu aqueux.

L'espèce adsorbée est alors un inhibiteur de corrosion ajouté volontairement au milieu, en générale en quantité très faible.

Dans ce cas, on admet que son activité peut être remplacée par sa concentration C_i , et l'isotherme d'adsorption devient alors une relation de la forme :

$$\theta_i = f(C_i) \quad (I. 9)$$

Les concentrations expérimentales ont conduit à plusieurs modèles d'isothermes d'adsorptions. Le plus connu est le modèle de Langmuir, qui sert en générale de base pour la représentation des phénomènes d'adsorption en phase aqueuse impliqués dans les processus de corrosion ou d'inhibition.

***- Isotherme de type Langmuir**

Dans ce modèle, on suppose que le nombre de sites d'adsorption à la surface du matériau est fixe et que chaque site ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, comme on néglige les interactions latérales entre particules adsorbées, l'énergie d'adsorption est constante [66]. Si l'on suppose que la vitesse d'adsorption de l'espèce «i» considérée est proportionnelle à sa concentration (en inhibiteur) C_{inh} en solution et la fraction de sites d'adsorption non occupée ($1 - \theta$) il vient :

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

Inversement, la vitesse de désorption est proportionnelle à la fraction de sites occupés par le gaz adsorbé.

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

A l'équilibre les deux vitesses sont égales :

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

soit:

$$\theta = \frac{K C_{inh}}{1 + K C_{inh}} \quad (I. 13)$$

Dans cette équation, K désigne le coefficient d'adsorption qui est égale à :

$$K = \frac{K_{ads}}{K_{des}} \quad (I. 14)$$

L'équation peut être écrite sous deux formes linéaires :

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

où

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

***- Isotherme de type Freundlich**

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

$$\theta = K C_{inh}^n \quad (I. 17)$$

La transformation logarithmique de cette dernière donne :

$$\ln \theta = \ln K + n \ln C_{inh} \quad (I. 18)$$

où K est la constante d'équilibre d'adsorption et n représente le degré de non linéarité dans la relation entre θ et C_{inh} ($0 < n < 1$).

Cependant l'ajustement des données à l'aide d'une relation de type Freudlich 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'interactions aux interfaces liquides –solides faisant intervenir aussi des interactions latérales.

***- Isotherme de type Temkin**

Temkin suppose que le métal est un ensemble de sites thermodynamiques équivalents et qu'il y a une indépendance entre eux.

Pour cela Temkin propose une énergie libre d'adsorption égale à :

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

- ΔG_{ads}^0 est l'énergie standard d'adsorption correspondante au recouvrement complet de la surface.
- ΔG_0^0 est l'énergie standard d'adsorption correspondante au recouvrement nul de la surface.
- f est une constante d'hétérogénéité énergétique de la surface [70].

L'équation de l'isotherme de Temkin est :

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

où
$$f = \frac{1}{RT} \times \frac{\delta \Delta G_{ads}^0}{\delta \theta}$$

Pour les valeurs élevées de f (i.e, $K.C_{inh} \gg 1$ et $K.C_{inh} \exp(-f) \ll 1$)

L'équation de Temkin simplifiée est:

$$K C_{inh} = \exp(f\theta) \quad (I. 21)$$

Cette dernière équation peut être exprimée sous la forme linéaire :

$$\theta = \frac{1}{f} \ln K + \frac{1}{f} \ln C_{inh} \quad (I. 22)$$

***- Isotherme de Frumkin**

Frumkin propose une relation [71, 72] qui exprime le taux de recouvrement en fonction de la concentration.

$$\frac{\theta}{1-\theta} \exp(-2a\theta) = K C_{inh} \quad (I. 23)$$

- K est la constante d'équilibre de la relation d'adsorption ou coefficient d'adsorption.
- C_{inh} est la concentration en inhibiteur.
- a est le paramètre d'interaction qui lie la variation de l'énergie d'adsorption en fonction du taux de recouvrement selon la relation suivante :

$$\Delta G_{\theta} = \Delta G^0 \mp aRT\theta \quad (I. 24)$$

A cause de la différence provoquée pour la détermination d'une valeur réelle du paramètre d'interaction, Damascin [40] propose une méthode simple pour la détermination de cette dernière valeur.

Pour un taux de recouvrement $\theta = 0,5$ l'équation de Frumkin s'écrit:

$$K C_{\theta=0,5} = \exp(-a) \quad (I. 25)$$

Si on pose $Y = \frac{C}{C_{\theta=0,5}}$, avec Y est une constante relative et à partir des équations 23

et 25, on aura :

$$Y = \frac{C}{C_{\theta=0,5}} = \frac{\frac{\theta}{1-\theta} \exp(-2a)}{\exp(-a)} = \frac{\theta}{1-\theta} \exp[a(1-2\theta)] \quad (\text{I. 26})$$

d'où
$$a = \frac{2,3}{1-2\theta} \log\left(Y \cdot \frac{1-\theta}{\theta}\right) \quad (\text{I. 27})$$

Ainsi, pour chaque valeur à Y et θ on détermine une valeur de a . Pour une valeur positive de a , il y a une forte interaction entre les molécules adsorbées en position verticale [73]. Par contre pour une valeur négative de a , ce qui indique que l'interaction entre les molécules du film formé et la surface hétérogène du métal est plus forte que l'interaction entre les molécules du film lui-même.

Concernant l'applicabilité de ce modèle et d'après Scakalarsha Smialowski et Warzorek [74], l'adsorption des composés aliphatiques (acides, alcools et amines) sur l'acier dans H_2SO_4 obéit à l'isotherme de Frumkin.

I. 3. Méthodes d'étude de la corrosion

L'interface métal-solution est un système complexe, chaque méthode de la détermination de la vitesse de corrosion conduira donc à une approche différente de cette grandeur, suivant la nature des hypothèses sur lesquelles est fondée la technique utilisée. Les méthodes les plus courantes sont : la gravimétrie qui est une méthode très ancienne de mesure directe, les méthodes électrochimiques stationnaires (courbes de polarisation) et les méthodes électrochimiques transitoires parmi lesquelles les mesures d'impédances électrochimiques.

I. 3. 1. La gravimétrie

Le principe de cette méthode repose sur la mesure de la perte de masse Δm subie par un échantillon de surface S , pendant le temps t d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante.

I. 3. 2. Les méthodes électrochimiques

Les méthodes électrochimiques permettant l'étude du phénomène de corrosion peuvent être divisées en deux catégories: *Méthodes stationnaires* et *Méthodes transitoires*

A) Méthodes stationnaires

Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans son état quasiment d'équilibre thermodynamique ; Elles prennent en compte tous les couples rédox dans la solution [75-77].

— *Courbes de polarisation*

La courbe de polarisation de l'interface métal-solution est une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, mais ne rend compte que de l'étape la plus lente du processus global à l'interface électrochimique.

Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal en contact d'un électrolyte à savoir: La vitesse instantanée de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel, la résistance de polarisation (R_p) et les courants limites de diffusion.

Elle donne des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple.

Les courbes courant-tension stationnaires ont permis d'estimer la vitesse de corrosion et d'appréhender la formation d'un film inhibiteur. En effet la présence de ce film formé peut se caractériser sur les courbes par l'invariance du courant sur un large domaine de surtension appliquée.

B) Méthodes transitoires

Les méthodes transitoires se différencient les unes des autres par la forme du signal respectif appliqué: une impulsion, un balayage ou une modulation.

— *Méthodes impulsives: la chronoampérométrie*

La chronoampérométrie consiste à suivre l'évolution du courant en fonction du temps lorsque le système est soumis à une surtension. Cette technique

est intéressante dans le cadre des études sur les inhibiteurs de corrosion, car elle permet d'avoir accès à l'évolution des cinétiques de formation du film selon différentes conditions expérimentales (température, concentration en inhibiteur, vitesse de rotation de l'électrode...). De plus la mesure du courant résiduel (courant mesuré à la fin du temps d'acquisition) donne une bonne estimation de la compacité et de l'efficacité de la couche barrière formée à l'interface [78].

— *Méthode à balayage en potentiels: la voltammétrie*

Les mesures de la voltammétrie cyclique reviennent à effectuer des balayages linéaires en potentiels autour d'une position donnée et d'observer les éventuelles apparitions et/ou disparitions des phénomènes électrochimiques (oxydation et/ou réduction). Certains paramètres tels que la vitesse de balayage, permettent de rendre compte de la réversibilité de quelques réactions. Dans l'étude des inhibiteurs, cette technique a été mise en œuvre notamment pour caractériser l'adsorption des molécules inhibitrices au matériau et ce dès la première minute d'immersion.

— *Méthode par modulation: la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)*

La force de cette technique par rapport aux précédentes est de différencier les phénomènes réactionnels par leur temps de relaxation. Seuls les processus rapides sont caractérisés à hautes fréquences; Lorsque la fréquence appliquée diminue, il y apparaîtra la contribution des étapes les plus lentes comme par exemple les phénomènes de transport ou de diffusion en solution [49, 50]. La spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode non stationnaire qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique globale [48]. Son principe consiste à superposer au potentiel de l'électrode une modulation de potentiel sinusoïdal de faible amplitude et à suivre la réponse en courant pour différentes fréquences du signal perturbateur.

I. 4. Techniques d'analyse de surface

Les différentes techniques d'analyse de surface sont des outils indispensables à la prévision du comportement à la corrosion d'un matériau donné comme à la caractérisation à posteriori d'un phénomène de corrosion.

Les différentes techniques couramment employées se caractérisent toutes par l'envoi d'un faisceau (d'électron, d'ion, de rayon X) sur la surface à étudier et par l'analyse du signal émis au retour. La plupart d'entre elles fonctionnent sous vide poussé, ce qui réduit les signaux parasites (collision du faisceau avec des molécules de gaz).

On peut séparer les techniques en techniques d'analyse chimique, qui, leur nom l'indique, fournissent des informations sur la composition chimique de la surface, et en techniques d'analyse physique qui fournissent des informations sur la topographie ou la microstructure de la surface.

De nombreuses techniques d'analyse des surfaces sont couramment employées. Nous décrivons brièvement celles principalement mises en œuvre dans le cadre des études de corrosion.

I. 4. 1- ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)

La méthode ESCS parfois encore appelée XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) est basée sur l'effet photoélectrique. En absorbant un photon du faisceau incident (d'une énergie de 1 à 2 keV), l'élément de la surface reçoit une énergie $h\nu$. Il émet alors au retour un électron possédant une certaine énergie cinétique E_c . Le faisceau d'électron ainsi émis arrive sur l'analyseur qui va mesurer les différentes énergies cinétiques des électrons reçus et les traduire sous la forme de pics.

Le bilan énergétique est donné par l'équation suivante :

$$h\nu_o = E_L + E_c + e\Phi \quad (\text{I. 28})$$

Cette équation donne une relation entre les énergies E_L , E_c , $h\nu_o$ (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 (nombre de coups par seconde) en fonction de l'énergie cinétique correspondante. La mesure de E_c permet d'atteindre les énergies de liaisons rapportées au niveau de fermi et répertoriés dans les tables de Siegbahn.

L'analyse XPS, très utilisée pour la caractérisation des couches d'oxydes minces formées par la corrosion, donne des informations concernant l'environnement chimique tel que l'état des liaisons et permet de différencier les différents degrés d'oxydation d'un élément. Les résultats sont en général présentés sous la forme de profils donnant l'évolution de l'intensité du signal d'un élément (proportionnel à la quantité pour un élément donné) en fonction du temps d'abrasion (proportionnel à la profondeur analysée pour un matériau donné).

L'analyse XPS n'est en toute rigueur que semi-quantitative car le signal émis par l'élément analysé dépend de l'énergie du faisceau incident.

I. 4. 2- Spectroscopie Auger

Comparable dans son principe à l'ESCA, ce type d'analyse souvent dénommé AES (Auger Electron Spectroscopy) utilise un faisceau incident d'électron de 1 à 10 keV (au lieu des photons de l'ESCA), et mesure les électrons émis en retour.

Cette méthode d'analyse est quantitative, car contrairement à l'ESCA, le signal émis ne dépend pas de l'énergie du faisceau incident. Toute fois, elle concerne surtout les éléments légers.

Les couches analysées par cette méthode ont une épaisseur de l'ordre du nanomètre, et l'appareillage possède en général un dispositif d'abrasion par émission d'ion argon permettant l'obtention de profils de plus grandes épaisseurs.

I. 4. 3- Analyses SIMS

La méthode SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) est basée sur l'analyse, par un spectromètre de masse, des ions secondaires émis par le matériau à analyser lorsqu'il est lui-même irradié par un faisceau d'ion d'une énergie de 0,5 à 10 keV.

L'avantage de cette méthode est de distinguer non seulement les différents éléments ionisés, mais aussi les différents isotopes d'un même élément.

Ce dernier point est particulièrement intéressant car il permet la détection de traceurs dont l'emploi est souvent utile en corrosion.

I. 4. 4- Microscope mécanique à balayage

Ce dispositif, aussi appelé micro-rugosimètre, est constitué d'un palpeur soit mécanique soit optique que l'on déplace sur la surface à caractériser. Le mouvement vertical du capteur (ou la réflexion du faisceau laser) est traduit en termes d'informations sur le relief de la surface explorée.

D'une résolution typique de 100 nm, ce moyen d'analyse statistique de la morphologie des piqûres de corrosion à la surface d'un échantillon.

I. 4. 5- Microscope Electronique à Balayage (MEB) et Microscope à Force Atomique (AFM)

Ces deux techniques sont aussi connues sous les sigles de STM (Scanning Tunneling Microscope) et AFM (Atomic Force Microscope), sont assez voisines.

Dans le cas du MEB, une tension est appliquée entre une pointe métallique très fine et la surface à analyser qu'elle balaye. Les électrons qui s'échappent par effet tunnel du matériau à analyser produisent un courant dont l'intensité dépend de la distance entre la pointe et la surface.

L'enregistrement des déplacements verticaux de la pointe donne une carte topographique de la surface analysée, dont la résolution peut atteindre 0,01 nm en vertical et 0,2 nm en horizontal.

L'information obtenue est en fait une indication sur la densité d'électrons au voisinage de la pointe. Pour que l'information soit purement topographique, il est nécessaire que tous les atomes de la surface aient les mêmes propriétés électroniques, et donc ne se différencient pas chimiquement.

Le microscope à force atomique fonctionne sur un principe identique, mais on mesure dans ce cas la force d'attraction ou de répulsion entre la pointe et les atomes de la surface au lieu d'un courant électrique.

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'environnement (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.

Références

- [01] J. Bernard, A. Michel, J. Philibert et J. Talbot, *Métallurgie Générale*, Paris, Masson et C^{ie} Editeur, (1969).
- [02] D. Landolt, *Corrosion et Chimie de Surfaces de Métaux, Traités des Matériaux*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes Alden Press. Oxford (1993).
- [03] B. Little, P. Wangner, F. Monofeld, *Electrochem. Acta.*, 37 (1982) 2185.
- [04] D. Landolt, "Corrosion et Chimie de Surfaces des Métaux", Lausanne: Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, (traité des matériaux) (1997) 552.
- [05] K. J. Kretchner, C. H. Hammann et B. Fassinder, *Electroanal. Amd Interf. Chem.*, 60 (1975) 231.
- [06] J. P. Diard, B. Gorrec et C. Montella,, *Cinétique Electrochimique*, Hermann, (1996).
- [07] M. Fontana, *Corrosion Engineéring*, 3^e Edition, Megraw Hill International Edition, New York, (1987) 556.
- [08] H. E. Waldrip, *Corrosion*, 4 (1948) 611.
- [09] *Nace International 2007 Glossary of Corrosion-Related terms* ([http://www. Nace. Org.](http://www.Nace.Org))
- [10] *Nace Glossary of corrosion terns, Mat, Prot*; 4 (1965) 79.
- [11] I. L. Rezenfeld, Zamedliteli Korrozu Vneital nykh Sredakh (*corrosion inhibors la Neutral Media*, Moscow: Akad, Nauk SSSR, (1953).
- [12] N. Hackarman et H. R. Schmidt, *Corrosion*, 8 (1949) 237.
- [13] Y. I. Kuznetsov, *Protection of Metals*, 38 (2002) 103.
- [14] E. Heitz, *Proc. 4th European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Ann. Univ.Ferrarra, Italy, N. S., Sez. V, Suppl. N., 6 (1975) 432.
- [15] U. R. Evans, *Mettallic Corrosion, Passivity and protection*, London: Arnold, (1937).
- [16] N. Tsuji, K. Nozawa, *Corros. Sci*, 42 (2000) 1523.
- [17] K. F. Khaled and N. Hackerman, *Materials Chemistry and Physics*, 82 (2003) 949-960.
- [18] M. A. Migahed, M. Abdel. Raouf et al, *J. Appl. Electrochem.*, 36 (2006) 395.
- [19] E. Bazol, K. Kayakirilmaz and M. Erbil, *Marerials Chemistry and Physics*, 104 (2007) 74-82.
- [20] T. Kosec, I. Milosev and B. Pchlar, *Applied Surface Science*, 253 (2007) 8868.
- [21] A. A. Aksutand and A. N. Onal, *Corrosion Science*, 39 (1997) 761-774.
- [22] Lin Niu, Hu Zhang, fenghua Wei et al, *Applied Surface Science*, 252 (2005) 1634-1642.
- [23] S. A. Abd. Maksoud and A. S. Fouda, *Materials Chemistry and Physics*, 93 (2005) 84.

- [24] Gamesha Achary, H. P. Sachin et al, *Materials Chemistry and Physics*, 107 (2008) 44.
- [25] G. Schanitt, *Brit. Corr. J.*, 10 (1984) 165.
- [26] O. Olivares-Xometl, N. V. Likhonova et al, *Applied Surface Science*, 252 (2006) 2139.
- [27] S. Divakara Schetty, P. Schetty and H. V. Sudhaker Nayak, *Material Letters*, 61 (2007) 2347-2349.
- [28] N. K. Patel, S. C. Makwana, *Anti-Corrosion*, 20 (2000) 15-17.
- [29] W. J. Sttineri, W. W. Frenier, J. R. Oswal, *U.S. patent* 3.996 (1976) 147.
- [30] D. D. Nsingh, B. Gaur, *Corrosion*, 51 (1995) 593.
- [31] J. Shukla, K. S. Pitre, C. S. Goswwani, *J. Electrochem. Soc. Ind.*, 53 (2004) 13.
- [32] Gy. Vastag, E. Szocs et al, *Solid State Ionics*, 141 (2001) 87-91.
- [33] M. Ohsawwa and W. Suetaka, *Corrosion Science*, 19 (1979) 709-722.
- [34] R. L. Every, O. I. Riggs, *Mat. Prot.*, 3 (1964) 46.
- [35] W. Machu, *Proc. 3rd European symposium on Corrosion Inhibitors*, Ann. Univ. Ferrara, Italy, N. S., Sez. V, suppl. N. S., (1971) 107.
- [36] K. Shekhter, N. Lokhonya, V. Kollort, E. Tamilets, T. Tallin, *Polltekh. Inst.*, 542 (1983) 95.
- [37] A. G. Aalshkel, M. Hefny, A. R. Ismail, M. A. El-bassiony, *Corros. Prev. et Cont.*, 34 (1987) 155.
- [38] A. Rauschev, G. Kutsan and Z. Lukacs, *Corrosion Science*, 35 (1993) 1425-1430.
- [39] C. Fiaud, A. Harch, D. Mallouh and M. Ttzinmann, *Corrosion Science*, 35 (1993) 1437.
- [40] D. D. Anoshenko, G. I. Luk' Yanova, T. Ya. Melnik, *J. Appl. Chem. USSR (Engl. Transl.)*, 56 (1986) 1629.
- [41] I. L. Rozenfield, *Corrosion Inhibitors*, Mc Graw Hill, (1981).
- [42] C. C. Nathan, *Corrosion Inhibitors*, Nace, Houston, (1973).
- [43] M. Koudela, J. Sanchez, J. Augustinsky, *J. Electrochem. Soc.*, 129 (1982) 1186.
- [44] G. H. Nanollas, *Corrosion*, 39 (1983) 77.
- [45] S. Locquet, M. Lagrenée, J. Bouanis, F. Bentiss, *Patent* wo 10179 (2002).
- [46] D. Landolt, *Corrosion et Chimie des Surfaces des Métaux* 1st Edition Alden Press, Oxford, (1993) 489.
- [47] U. R. Evans, *Metallic Corrosion*, Passivity and protection London, E. Arnold (1937).
- [48] N. Hackerman et H. R. Schimidts, *Corrosion*, 5 (1949) 237.
- [49] E. Schashl, *Methods for evaluation and testing of Corrosion Inhibitors*, In : Ed. By C. C. Nathan, Nace Houston, (1973) 28.

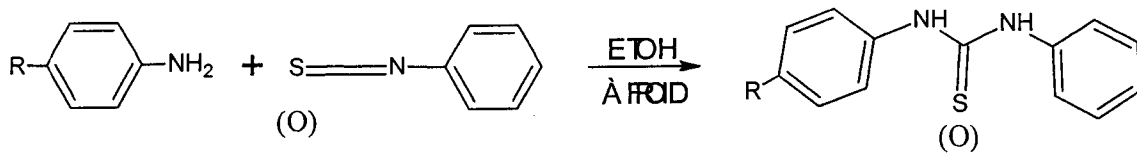
- [50] L. Larabi, *Thèse de Doctorat d'état*, Université de Tlemcen (2004), Algérie.
- [51] B. Elmehdi, *Thèse de Doctorat d'état*, Université Eljadida (2002), Maroc.
- [52] W. J. Lorenz and F. Mansfeld, *Procedures of the 6th European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Ferrara, Italy (1985) 23.
- [53] P. Lorbeer, W. J. Lorenz, *Electrochim. Acta*, 25 (1980) 375.
- [54] F. Mansfeld, M. W. Kendig, W. J. Lorenz, *J. Electrochim. Soc.*, 32 (1985) 290.
- [55] F. H. Karman, E. Kalman, I. Cserny, L. Kover, *Electrochim. Acta*, 43 (1998) 69.
- [56] J. O'M. Bockris et D. A. D. Swinkels, *J. Electrochem. Soc.* 111 (1965) 736.
- [57] L. I. Antropor, *1st International Congress on Metallic Corrosion*, Butterworths London, 147 (1962).
- [58] A. D. Mercer, *Corrosion Inhibition: Principles and Practice*, In: Shreir, L. L. Jarman, R. A. Burstein, G. T. (eds), *Corrosion control*, Oxford, U. K., Butterworths: Heinemann, (1994) 11-39.
- [59] C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pebère, *Inhibiteurs de Corrosion*. In : G. Beranger, H. Mazille, *Corrosion et Anticorrosion (Pratique Industrielle)*, Hernès Sciences Publication, Paris (2002) 255.
- [60] D. C. Zocher, *Mater. Perform.*, 15 (1976) 33.
- [61] R. R. Annand, R. M. Hurd et N. Hacherman, *J. Electrochem. Soc.*, 112 (1965) 138.
- [62] G. TrabANELLI, F. Zucchi, G. Gullini et V. Carrasiti, *Werkstoffe und Korrosion*, 20 (1968) 407.
- [63] F. Zucchi, G. TrabANELLI et G. Gullini, *Electrochimica Metallorum*, 3 (1968) 407.
- [64] E. Mc. Cafferty, *Corrosion control by coatings*, H. Leidhasium Editor, Science Press, Praiceton (1979) 279.
- [65] G. TrabANELLI, *Corrosion Mecanismes*, F. Mansfeld Editor, Marcel Dekker, New York (1987) 119.
- [66] B. Elmehdi, *Thèse de Doctorat d'état*, Université Eljadida (2002), Maroc.
- [67] J. O'M. Bockris, M. A. V. Devanathan et K. Muller, *Proc. Roy. Soc. London* 74A (1963) 55.
- [68] R. F. V. Villamil, P. Corio, J. C. Rubin, S. M. L. Agostinho, *J. Electroane. Chem.* 335 (2002) 75.
- [69] R. F. V. Villamil, P. Corio, J. C. Rubin, S. M. L. Agostinho, *J. Electroane. Chem.*, 472 (1999) 112.
- [70] A. Yuit, G. Bereket, A. Kivrak, A. Balban et B. Eik, *J. Appl. Electrochem.*, 35 (2005)

1025.

- [71] A. N. Frumkin, *Physik. Chem.*, 164 (1933) 121.
- [72] B. B. Damaskin, O. A. Petri et V. V. Batrakov, « *Adsorption of Organics Compounds on Electrodes* » Plenum Press, New York, (1971).
- [73] S. Muralidharan, K. L. N. Phani, S. Pichumani, S. Ravichandran et S. V. K. Iyer, *J. Electrochem. Soc.*, 142 (1995) 1478.
- [74] Z. Szkiarska-smialowska et G. Weiczorek, *Ibid.*, 5 (1971) 453.
- [75] S. Gastard, *Thèse de Doctorat*, (2002), INSA, Lyon-France.
- [76] W. Neil et C. Gauard, *Corros. Sci.*, 36 (1994) 837.
- [77] W. M. Carrol et C. B. Breslin, *Corros. Sci.*, 33 (1992) 1161.
- [78] M. A. Brett, A. R. I. Gomez, J. P. S. Martins, *Corrosion Science*, 36 (1994) 915.

CHAPITRE II

**MATERIAU, MILIEUX, METHODES
ET DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX**



R: H pour DPTU et DPU

R: (Et)₂N- pour DAPPTU et DAPPU

Schéma II. 1 : Réaction de synthèse des inhibiteurs étudiés

La pureté des composés synthétisés a été vérifiée par l'analyse élémentaire (C, H et N) et par le point de fusion. Les analyses élémentaires ont été réalisées à L.N.S.C de Lille-France, les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau II.2 : résultats de l'analyse élémentaires des inhibiteurs étudiés

	% C	% H	%N
	trouvé (calculé)	trouvé (calculé)	trouvé (calculé)
DAPPTU			
C₁₇H₂₁N₃S	67,05 (68,19)	7,20 (7,07)	13,90 (14,03)
DPTU			
C₁₃H₁₂N₂S	68,28 (68,39)	5,48 (5,30)	12,10 (12,27)
DAPPU			
C₁₇H₂₁N₃O	71,95 (72,06)	7,62 (7,47)	14,65 (14,83)
DPU			
C₁₃H₁₂N₂O	73,45 (73,56)	5,83 (5,70)	13,08 (13,20)

Les milieux corrosifs sont des solutions d'acide chlorhydrique molaire (HCl 1M) et d'acide sulfurique 0,5M avec ou sans inhibiteur: des solutions commerciales de HCl à 37% (Merck) et de H₂SO₄ à 98% (Prolabo) ont été diluées dans l'eau distillée.

Les échantillons d'acier sont préparés, avant immersion dans les solutions, par polissage au papier abrasif jusqu'aux grains 1200, puis ils sont rincés à l'eau

**CHAPITRE II: MATERIAU, MILIEUX, METHODES ET DISPOSITIFS
EXPERIMENTAUX**

Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes expérimentales et les techniques électrochimiques utilisées pour réaliser cette étude. Une description des matériaux, de l'électrolyte, et des montages effectués permet, dans un premier temps, de fixer une démarche expérimentale assurant une bonne reproductibilité des résultats. Les techniques électrochimiques sont à leur tour présentées, de manière à souligner leur intérêt et leur pertinence dans l'étude de l'inhibition de la corrosion.

II. 1. Matériau et inhibiteurs

* Lors de cette étude, nous utilisons des échantillons d'acier XC38 dont la composition chimique (%) est précisée dans le tableau II. 1.

Tableau II.1: Teneurs en masse des impuretés présentes dans l'acier

Eléments	C	Si	P	S	Mn	Fe
(%) massique	0,30-0,35	0,15-0,35	0,030	0,035	0,5-1	Balance

Conformément aux propriétés générales des inhibiteurs de corrosion, nous avons préparé des composés organiques dérivés de la thiourée et de l'urée présentant des densités électroniques variantes dues à la présence des hétéroatomes et des substituants.

Les structures chimiques des inhibiteurs étudiés à savoir la diphénlthiourée (DPTU), la N-(4-diéthylaminophenyl)-N'-phenylthiourée (DAPPTU), la diphenylurée (DPU) et la N-(4-diéthylaminophenyl)-N'-phenylurée (DAPPU) sont reportées sur la figure II.1. Leur synthèse a été réalisée au laboratoire conformément à la méthode décrite dans la littérature [1, 2] selon le schéma réactionnel suivant :

bidistillée, dégraissés à l'acétone et séchés à l'air ambiant avant chaque utilisation.

II. 2. Procédures expérimentales

II. 2. 1. Mesures gravimétriques

Les mesures de perte de poids sont une première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un métal dans une solution électrolytique. Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple et de ne pas nécessiter un appareillage important. Cette méthode consiste à mesurer la perte de masse Δm des échantillons de surface d'aire S pendant le temps t d'immersion de l'échantillon dans une solution corrosive. La vitesse de corrosion W_{corr} est donnée par l'expression suivante :

$$W_{corr} = \frac{\Delta m}{t.S} \text{ (g.h}^{-1}\text{.cm}^{-2}\text{)} \quad (\text{II. 1})$$

Δm étant la perte de masse exprimée en g, t le temps de la mesure en heure et, S la surface de l'échantillon en cm^2 .

Il ne faut toutefois 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 ($\%EI$) d'un composé est évaluée par l'intermédiaire de la mesure des vitesses de la corrosion du système électrochimique en absence et en présence de l'inhibiteur. Elle est calculée à partir de la relation suivante :

$$\%EI_w = \left(1 - \frac{W_{corr}'}{W_{corr}}\right) \times 100 \quad (\text{II. 2})$$

où W_{corr} est W_{corr}' sont respectivement les valeurs de la vitesse de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur.

Les essais gravimétriques ont été réalisés dans un bêcher de 150 mL. Le volume de l'électrolyte est de 100 mL. Les échantillons d'acier sont sous formes de disques de diamètre égal à 17 mm et d'épaisseur de 2 mm, qui sont immergés, en position inclinée, dans la solution corrosive sans et avec ajout de l'inhibiteur. Avant toute mesure, l'état de surface de l'échantillon comporte un polissage à l'aide de papiers au carbure de silicium de granulométrie décroissante allant jusqu'à 1200,

SOUS UN FLUX D'AIR. Une fois la préparation de l'état de surface est achevée, l'échantillon est pesé et introduit immédiatement dans l'électrolyte. La température de ce dernier a été maintenue constante à $\pm 0,1$ °C à l'aide d'un bain thermostaté à circulation de marque JULABO. Chaque valeur des essais gravimétriques est la moyenne de trois essais.

II. 2. 2. Mesures électrochimiques

Toutes les mesures électrochimiques sont réalisées avec un système électrochimique comprenant un potentiostat-galvanostat PGZ301, type VOLTALAB40 de marque Radiometer, piloté par un logiciel «Voltmaster 4».

Le schéma du dispositif expérimental décrit précédemment est présenté sur la figure suivante (fig. II. 2).

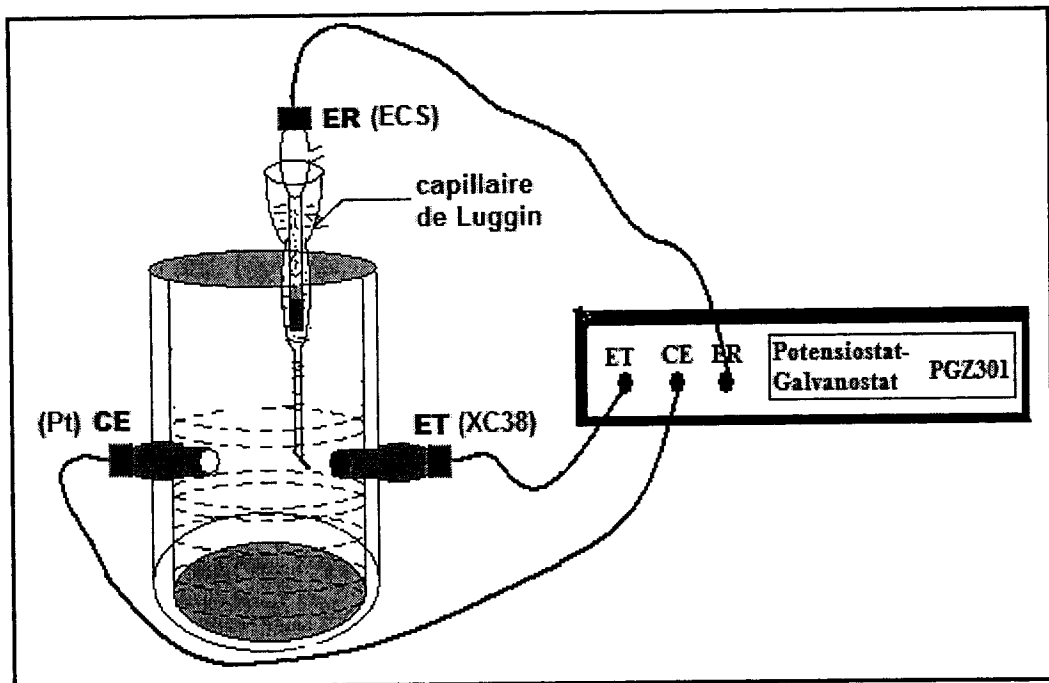


Fig. II. 2: Schéma du dispositif de mesures électrochimiques
ET : électrode de travail, ER : électrode de référence,
CE : contre électrode

II. 3. Techniques électrochimiques utilisées

Les essais électrochimiques apportent d'intéressantes indications quant au mécanisme d'action de l'inhibiteur et, dans la mesure où elles sont correctement interprétées, sur la vitesse des processus de corrosion à l'instant où est faite la mesure, ce qui rend de toute façon nécessaire une étude en fonction du temps. Les méthodes électrochimiques utilisées dans notre travail peuvent être classées en deux groupes distincts: les méthodes stationnaires et les méthodes non-stationnaires dites transitoires.

III. 3. 1. Méthodes stationnaires

III. 3. 1. 1. Courbes de polarisation [6, 7]

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

Si, à l'aide d'un générateur extérieur et d'une contre électrode, on fait passer un courant à travers l'électrode métallique, son état stationnaire est modifié, sa surface prend une nouvelle valeur de potentiel. Les courbes $E = f(I)$ ou $I = f(E)$ constituent les courbes de polarisation.

Le tracé des courbes courant tension est délicat car l'état stationnaire est, dans la plupart des cas, assez lent à s'établir, surtout dans le domaine anodique. Ces tracés sont effectués point par point en maintenant soit la tension fixe (tracé potentiostatique), soit le courant fixe (tracé galvanostatique), de façon à obtenir respectivement un courant ou une tension quasi-stationnaire. Cependant le mode potentiodynamique avec une vitesse de balayage très petite permet aussi d'avoir des conditions quasi-stationnaires [3, 8].

La détermination de la vitesse de corrosion à partir des courbes de polarisation dépend uniquement du type de cinétique régissant le processus électrochimique de corrosion (cinétique d'activation pure, de diffusion ou mixte).

• - Cinétique d'activation pure (ou transfert de charge) :

La vitesse d'une réaction chimique peut être définie comme le nombre de moles d'atomes réagissant par unité de temps et de surface de l'électrode. Toutefois, cette quantité peut se révéler difficile à apprécier directement.

Dans le cas des réactions électrochimiques, qui mettent en jeu un transfert de

charges, on exprimera la vitesse de corrosion en termes d'équivalent de courant:

$$I = zFv \quad (\text{II. 3})$$

avec I : densité de courant de transfert de charges (A.m^{-2})

z : valence du métal

F : constante de Faraday

v : vitesse de réaction ($\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$)

En utilisant le modèle du complexe activé on aboutit, pour une réaction de dissolution réversible, à l'expression du courant de transfert en fonction de la surtension η de l'électrode et des paramètres cinétiques I_0 et α (courant d'échange à l'équilibre et coefficient de transfert).

Cette expression est connue sous le nom de la relation de **Butler-Volmer** [9] :

$$I = I_0 \left[\exp \frac{(1-\alpha).z.F.\eta}{2,303RT} - \exp \frac{-\alpha.z.F.\eta}{2,303RT} \right] \quad (\text{II. 4})$$

I : intensité globale correspondant à la surtension

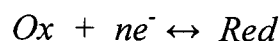
η : $E - E_{eq}$ (potentiel appliqué- potentiel d'équilibre rédox)

α : coefficient de transfert

R : constante des gaz parfaits

T : température absolue.

I_0 : courant d'échange correspondant à l'équilibre.



Les calculs ont montré que, pour un potentiel appliqué supérieur de 100 mV par rapport à E_{eq} , nous ne commettons qu'une erreur de 2% en considérant, soit le processus cathodique est favorisé, soit le processus anodique.

$$I = I_0 \exp \frac{-\alpha.z.F.\eta_c}{RT} = K. \exp \frac{1}{B_c} E \quad (\text{II. 5})$$

où $\frac{1}{B_c} = \frac{-\alpha.z.F}{RT}$ et $E = \eta_c + E'_{eq}$

Si nous prenons le logarithme de cette expression, nous obtenons la relation bien connue de *Tafel* :

$$E = a + B_c \ln I \quad (\text{II. 6})$$

où a est une constante et B_c coefficient de Tafel.

Cette relation montre la linéarité entre le potentiel et le logarithme de l'intensité (I). Remarquons que pour $E = E_{eq}$ ($\eta = 0$), on a $I = I_0$: l'extrapolation de la droite de Tafel au potentiel d'équilibre donne le courant d'échange I_0 .

De la même façon pour $E = E_{corr}$, l'extrapolation nous fournit I_{corr} (voir figure II. 3).

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 limitant des réactions interfaciales, l'équation de Butler-Volmer peut être écrite sous la forme :

$$I = I_0 \left(e^{\frac{\eta}{B_a}} - e^{-\frac{\eta}{B_c}} \right) \quad (\text{II. 7})$$

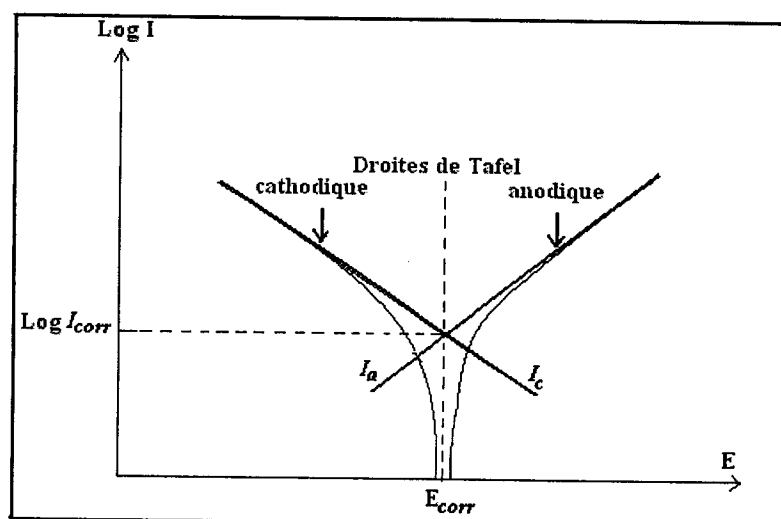


Fig. II. 3: Représentation schématique linéaire et semi-logarithmique des courbes courant-tension caractéristique d'une cinétique d'activation pure

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

$$\ln I = \ln I_0 + B_a \eta \quad (\text{pour la partie anodique}) \quad (\text{II. 8})$$

$$\ln I = \ln I_0 + B_c \eta \quad (\text{pour la partie cathodique}) \quad (\text{II. 9})$$

☛ - *Cinétique de diffusion (ou transfert de matière):*

Les courbes de polarisation font apparaître un palier de diffusion auquel correspond un courant limite I_L (figure II. 4a). La vitesse de corrosion est égale à la densité du courant limite de diffusion. Dans ce cas la vitesse de corrosion est affectée par l'agitation de la solution ou par la rotation de l'électrode.

☛ - *Contrôle mixte :*

La figure II. 4b représente un processus électrochimique de corrosion sous contrôle mixte d'activation diffusion. Dans ce cas, l'intersection des courbes individuelles n'a plus lieu au niveau du palier mais dans la partie ascendante de la courbe cathodique.

On voit que la considération de I_L conduisant à une valeur par excès de I_0 ; d'autre part du fait de l'influence de la diffusion, aucune droite de Tafel ne peut être directement mise en évidence dans le domaine cathodique.

Néanmoins, on arrive à faire apparaître le plus souvent la droite de Tafel en effectuant une correction de la diffusion par application de la formule bien connue [10, 11] :

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I'} + \frac{1}{I_L} \quad (\text{II. 10})$$

où : I' : est la densité de courant corrigé de la diffusion.

I : est la densité de courant correspondant au processus mixte.

I_L : est la densité de courant limite de diffusion

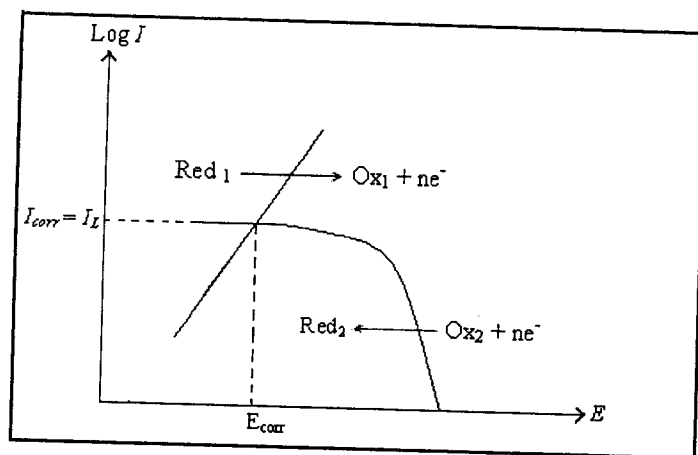


Fig. II.4a: Représentation schématique d'un contrôle diffusionnel pur en termes de courbes individuelles ($I_{corr} = I_L$)

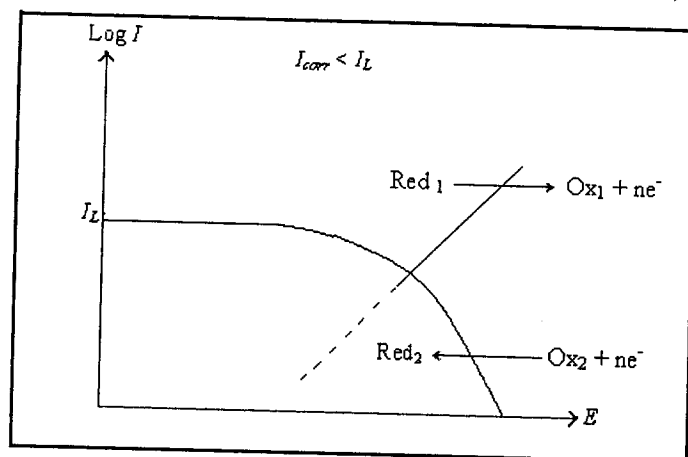


Fig. II. 4b: Représentation schématique d'un contrôle mixte (transfert de charge-diffusion) en termes de courbes individuelles ($I_{corr} < I_L$)

— **Avantages et inconvénients de la technique :**

- Cette méthode permet d'estimer assez rapidement les vitesses de corrosion ;
- Elle est suffisamment sensible pour déterminer à la fois les fortes et les faibles vitesses de corrosion;
- Sa mise en œuvre est relativement aisée dans le cadre d'un laboratoire ;
- Néanmoins, il faut noter que son principe repose essentiellement sur l'hypothèse selon laquelle les réactions anodiques et cathodiques occupent chacune la totalité de la surface et prend en considération le potentiel mixte et non pas le potentiel d'équilibre thermodynamique.

III. 3. 1. 2 Résistance de polarisation

La mesure de la résistance de polarisation consiste à faire un balayage de quelques millivolts ΔV autour du potentiel naturel de corrosion et de déterminer le courant I correspondant (Fig. II-5). La pente de la droite permet de calculer la résistance de polarisation R_p (inverse de la pente). Au voisinage du potentiel de corrosion ($\pm 10\text{mV}$ autour de E_{corr}), il est possible de linéariser les expressions des courbes partielles anodiques et cathodiques, et par suite assimiler la courbe courant-tension globale à une droite dont la pente est égale à R_p (figure II. 5).

En appliquant la relation II. 6 au potentiel de corrosion, on obtient :

$$E_{\text{corr}} = a + B_c \ln I_{\text{corr}} \quad (\text{II. 11})$$

La différence $E - E_{\text{corr}} = \Delta E$ donne :

$$\Delta E = B_c \ln\left(\frac{I}{I_{\text{corr}}}\right) \quad (\text{II. 12})$$

$$\frac{I_c}{I_{\text{corr}}} = \exp\left(2,3 \frac{\Delta E}{B_c}\right) \quad (\text{II. 13})$$

Pour le sens anodique :

$$\frac{I_a}{I_{\text{corr}}} = \exp\left(2,3 \frac{\Delta E}{B_a}\right) \quad (\text{II. 14})$$

Posons $I = I_c - I_a$

$$I = \left[\exp\left(2,3 \frac{\Delta E}{B_c}\right) - \exp\left(2,3 \frac{\Delta E}{B_a}\right) \right] \times I_{\text{corr}} \quad (\text{II. 15})$$

Pour des valeurs très faibles de E , un développement au premier ordre des termes exponentiels donne :

$$\Delta I = 2,3 \frac{B_a + B_c}{B_a \times B_c} \times \Delta E \times I_{\text{corr}} \quad (\text{II. 16})$$

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = R_p = \frac{B_a \times B_c}{2,3 (B_a + B_c)} \times \frac{1}{I_{\text{corr}}} = \frac{K}{I_{\text{corr}}} \quad (\text{II. 17})$$

L'expression (II. 17) est la relation établie par Stern et Geary [12]. La figure II. 5 illustre la méthode graphique de calcul du rapport $(\frac{\Delta E}{\Delta I})$.

Dans le cas particulier, si la réaction cathodique est sous contrôle diffusionnel pur, B_a tend vers l'infini et l'équation (II. 17) devient :

$$R_p = \frac{B_c}{2,3} \times \frac{1}{I_{corr}} \quad (\text{II. 18})$$

De même, pour la relation anodique : $R_p = \frac{B_c}{2,3} \times \frac{1}{I_{corr}}$ (II. 19)

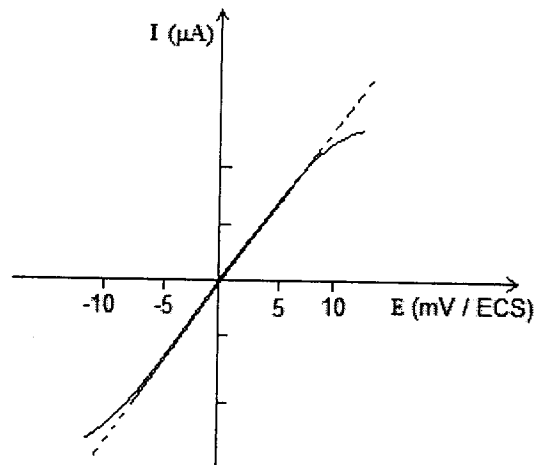


Fig. II. 5: Détermination graphique de la résistance de polarisation

Bien que la polarisation linéaire soit une méthode traditionnelle pour la mesure de R_p , dans quelques circonstances elle s'est avérée incertaine. Plusieurs chercheurs ont pu démontrer qu'une large erreur peut être enregistrée lors de l'estimation de la vitesse de corrosion par la polarisation linéaire [13, 14-17]. La raison principale de cette erreur, est que la valeur expérimentale de R_p contient la contribution des résistances ohmiques, tel que la résistance entre le capillaire de Luggin et l'électrode testée, la résistance du film inhibiteur, etc....

Toutefois l'extrapolation des droites de Tafel, de même que la détermination de la résistance de polarisation R_p , reposent essentiellement sur l'hypothèse que les réactions anodique et cathodique occupent chacune l'ensemble de la surface, c'est à

dire à l'assimilation du courant de corrosion à un courant d'échange.

Cette hypothèse est fautive, car le potentiel de corrosion est un potentiel mixte qui n'est pas un potentiel d'équilibre rédox puisque ce n'est pas la même espèce qui s'oxyde ou qui se réduit.

Par comparaison aux deux autres méthodes (l'extrapolation des droites de Tafel et la mesure de la résistance de polarisation) la spectroscopie d'impédance électrochimique est une meilleure technique, car elle est supposée capable de séparer les différents processus électrochimiques de corrosion, et aussi d'éliminer les erreurs de mesures dues à la résistance de la solution et la résistance du film inhibiteur.

III. 3. 2 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) [18-20]

Dans le cadre de l'étude des interfaces électrode/électrolyte, ce qui est le cas en corrosion aqueuse, différentes techniques électrochimiques sont couramment utilisées. Elles mettent toutes en jeu des mesures de potentiel et/ou de courant, et peuvent être classées en deux groupes. Le premier regroupe les techniques dites stationnaires, comme la chronopotentiométrie, la chronoampérométrie, la voltampérométrie, . . . Ces techniques permettent de recueillir des informations liées à la thermodynamique du système étudié et quelquefois à sa cinétique. Néanmoins, elles sont sujettes à des limitations, notamment dans le cas de systèmes très résistants ou pour l'étude des mécanismes réactionnels. De plus, certaines d'entre elles entraînent la destruction de l'échantillon. Pour contourner ces limitations, il a été mis au point un certain nombre de techniques dites transitoires, basées sur l'utilisation des fonctions de transfert et dont la SIE fait partie.

— Définition et principe :

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) repose sur la mesure d'une fonction de transfert suite à la perturbation volontaire du système électrochimique étudié. Ce système peut être considéré comme étant une «boite noire» qui réagit en émettant un signal $y(t)$ quand il est soumis à une perturbation

$x(t)$ (figure II.6). Les deux signaux $x(t)$ et $y(t)$ sont alors reliés par une fonction de transfert $H(\omega)$ telle que $Y(\omega) = H(\omega).X(\omega)$, $X(\omega)$ et $Y(\omega)$ étant respectivement les transformées de Fourier de $x(t)$ et $y(t)$.

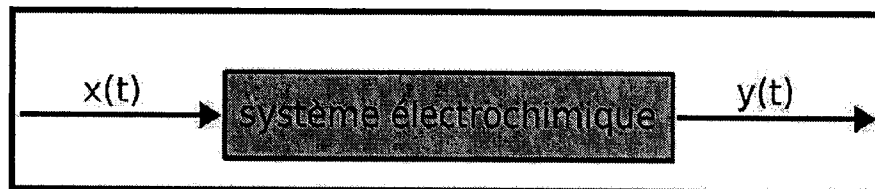


Fig. II. 6: Schéma d'une fonction de transfert

De manière classique, la perturbation imposée est sinusoïdale. Le signal appliqué est donc de la forme $x(t) = A \sin(\omega t)$ et la réponse du système est $y(t) = B \sin(\omega t + \varphi)$ avec une fréquence f , une pulsation $\omega = 2\pi f$ et un déphasage φ . L'impédance électrochimique se définit comme étant le nombre complexe $Z(\omega)$ résultant du rapport:

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad (\text{II. 20})$$

où, en mode potentiostatique, $\Delta E(\omega)$ est la perturbation imposée à un potentiel choisi E_0 , et $\Delta I(\omega)$ la réponse en courant du système étudié avec une composante continue I_0 (Fig II. 7). Il est aussi possible d'utiliser le mode galvanostatique. Dans ce cas, c'est une perturbation en courant de faible amplitude qui est appliquée au système et c'est la réponse en potentiel qui est mesurée.

La fonction de transfert est définie en termes d'impédance à condition que le système soit linéaire et l'interface soit stable à travers le temps.

Dans l'étude de la corrosion par la SIE, la réponse de l'interface est analysée au voisinage d'un point de fonctionnement (généralement le potentiel de corrosion) en utilisant un signal de faible amplitude de l'ordre de 5 à 10 mV.

L'impédance $Z(\omega)$ est un nombre complexe qui peut être écrit sous deux formes équivalentes :

$$Z(\omega) = |Z(\omega)|e^{j\phi(\omega)} \quad \text{où} \quad Z(\omega) = Z_r(\omega) + jZ_j(\omega) \quad \text{avec } j = \sqrt{-1} \quad (\text{II. 21})$$

$|Z|$ étant le module de l'impédance, ϕ le déphasage, Z_r la partie réelle et Z_j la partie imaginaire.

Pour passer d'une forme à l'autre, il suffit d'utiliser les relations suivantes :

$$|Z|^2 = |Z_r|^2 + |Z_j|^2 \quad Z_r = |Z|\cos\phi \quad \text{et} \quad Z_j = |Z|\sin\phi \quad \text{où} \quad \phi = \arctan\frac{Z_j}{Z_r} \quad (\text{II.22})$$

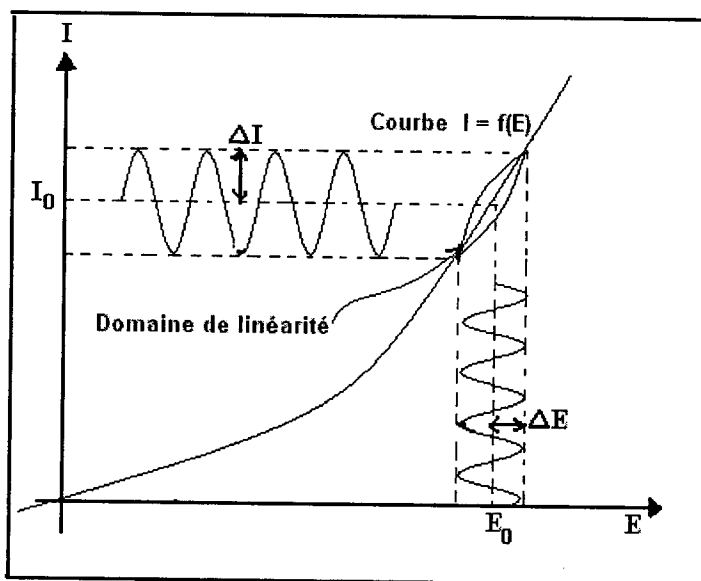


Fig. II.7: Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale

La représentation des deux composantes polaires, $|ZI|$ et ϕ , en fonction de la fréquence ω est appelée diagramme de Bode, par contre la représentation dans le plan complexe (Z_r vs. Z_j) prend le nom de diagramme de Nyquist. L'analyse du diagramme d'impédance associé au système électrochimique apporte des informations, sous la forme de capacités et de résistances, associées aux processus électrochimiques qui ont lieu à l'interface.

Selon le circuit équivalent auquel l'interface électrochimique correspond l'on obtiendra un diagramme de Nyquist différent dont les profils principaux sont résumés dans la figure II. 8. Dans cette figure sont montrés les profils des courbes d'impédance attendus pour des circuits équivalents différents. Pour un circuit

équivalent composé d'une résistance en série avec un condensateur, le spectre d'impédance, exprimé sous la forme de Nyquist, aura le profil décrit sur la figure II. 8a. Dans le cas d'un circuit équivalent où une résistance est en parallèle avec un condensateur, l'on observera le diagramme de Nyquist schématisé à la figure II. 8b. Si une résistance est en série avec un circuit où une capacité est en parallèle avec une résistance, le spectre d'impédance aura l'aspect de la courbe schématisée à la figure II. 8c. Encore plus complexe est le circuit équivalent de Randles, c'est à dire un circuit semblable à celui de la figure II. 8c, mais dans lequel une impédance, dite de Warburg, est en série avec la résistance du circuit en parallèle interne (figure II.8d). L'impédance de Warburg observée aux basses fréquences est l'impédance associée aux processus de diffusion lente des espèces ioniques à partir de l'interface électrode/électrolyte vers la solution.

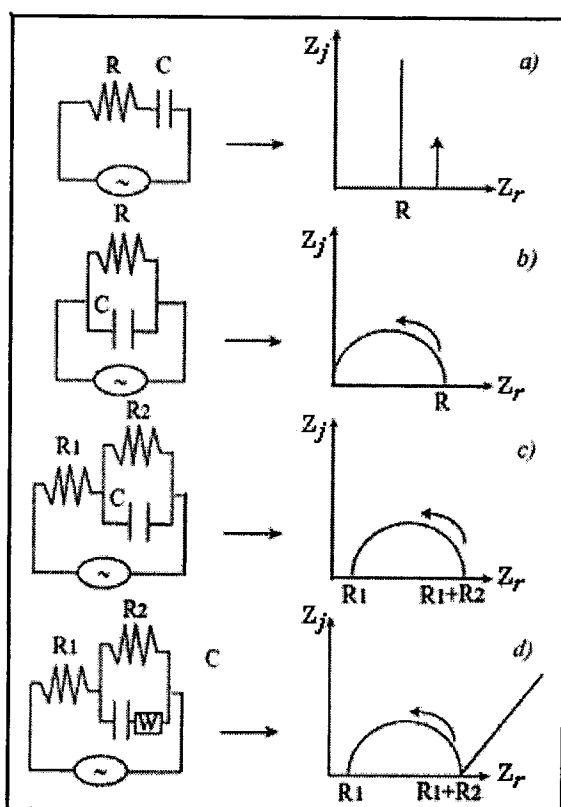


Fig. II. 8: Représentations des courbes d'impédance sous la forme de diagrammes de Nyquist (à droite) attendues pour les circuits électriques schématisés à gauche

- *Application de la spectroscopie d'impédance électrochimique aux études sur l'inhibition de la corrosion.*

Dans le cadre des études sur les inhibiteurs de corrosion, la spectroscopie d'impédance permet, en particulier, de déterminer le mode d'action du produit [21]. Il peut s'agir d'une simple adsorption sur le substrat, ou de la formation d'un film tridimensionnel à l'interface.

• - *Adsorption simple :*

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 II. 9).

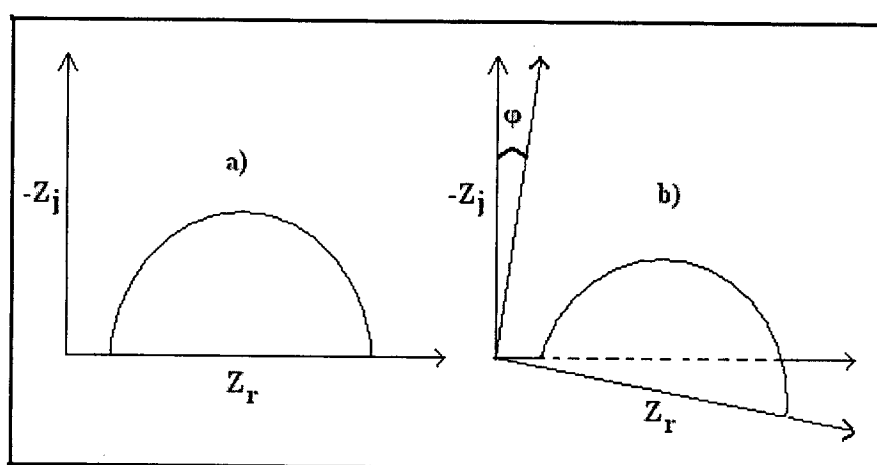


Fig. II. 9: Déphasage observé au niveau du repère du spectre :
(a) cas idéal, en théorie pour une surface uniformément accessible,
(b) spectre obtenu dans la plupart des cas pratiques

Dans la majorité des travaux, ce déphasage ϕ est expliqué par les inhomogénéités de la surface de l'électrode : celles-ci proviennent soit de la formation de produits de corrosion ou encore de l'oxydation du métal et induisent ainsi une modification de la surface active de l'électrode comme cela est décrit sur la figure II.10. Pour exemple, ce comportement lié au déphasage n'est pas obtenu sur l'électrode de mercure : en effet, tout comme un liquide, celle-ci est parfaitement

lisse à l'échelle atomique [22].

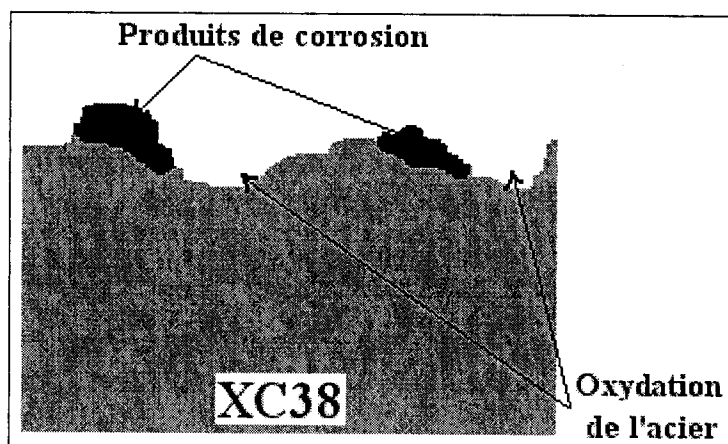


Fig. II. 10: Inhomogénéités observées à la surface de l'acier après immersion de l'électrode dans l'électrolyte

D'autres auteurs attribuent encore ce déphasage à des variations d'épaisseur ou de compositions d'un film ou revêtement à la surface de l'électrode [23].

C'est par un élément à phase constante (CPE) que l'on rend compte des inhomogénéités de surface par l'intermédiaire du coefficient n . Un tel élément est décrit par:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{C_{dc}} (j\omega)^{-n} \quad (\text{II. 23})$$

Dans un cas idéal d'uniformité d'accès à la surface active (de mercure), le coefficient n vaut 1 et la modélisation physique se traduit par un condensateur plan.

Le Circuit électrique équivalent (CEE) représentatif du mécanisme d'adsorption est schématisé sur la figure II. 11.

Ce circuit est constitué d'un élément à phase constante (Q) utilisé pour rendre compte des inhomogénéités précédemment décrites, de la résistance d'électrolyte (R_e), et de la résistance de transfert de charge (R_t). La valeur de la capacité de la double-couche est obtenue par l'équation II. 24 :

$$C_{dc} = Q_{dc} (\omega_{\max})^{n-1} \quad (\text{II. 24})$$

Avec $\omega = 2\pi f$ (f représentant la fréquence à laquelle la valeur imaginaire atteint un

maximum sur le diagramme de Nyquist).

Egalement, la valeur de C_{dc} peut être calculée à partir de l'équation suivante [24, 25]:

$$Q_{dc} = \frac{(C_{dc} R_t)^n}{R_t} \quad (\text{II. 25})$$

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

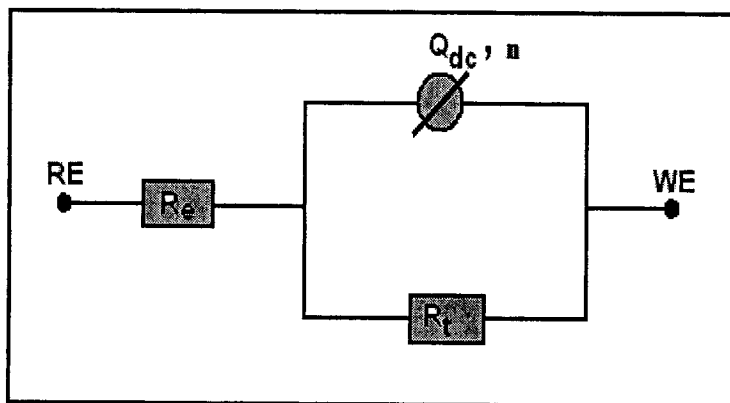


Fig. II. 11: Circuit électrique équivalent proposé pour l'interface métal/électrolyte lors de l'adsorption d'un film inhibiteur

•- Formation d'un film tridimensionnel

Dans le cas de la formation d'un film tridimensionnel, le diagramme est plus complexe. Pour un film suffisamment épais (quelques μm), le spectre d'impédance dans le plan de Nyquist est formé de deux boucles capacitives plus ou moins découplées en fréquences (figure II.12).

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.

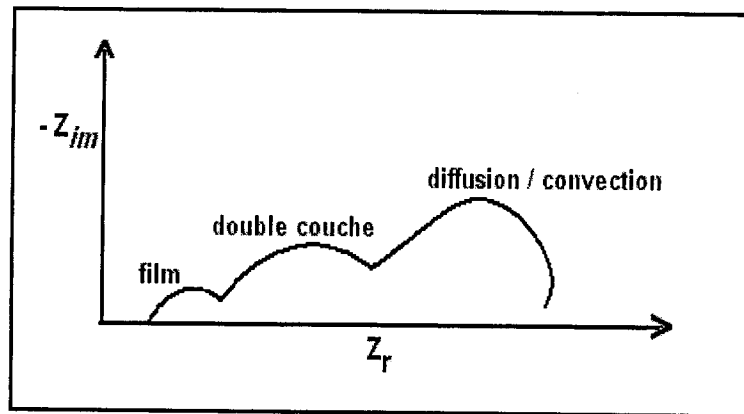


Fig. II. 12: Diagramme d'impédance correspondant à l'interface métal/électrolyte après adsorption et formation d'un film à la surface

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 II. 13.

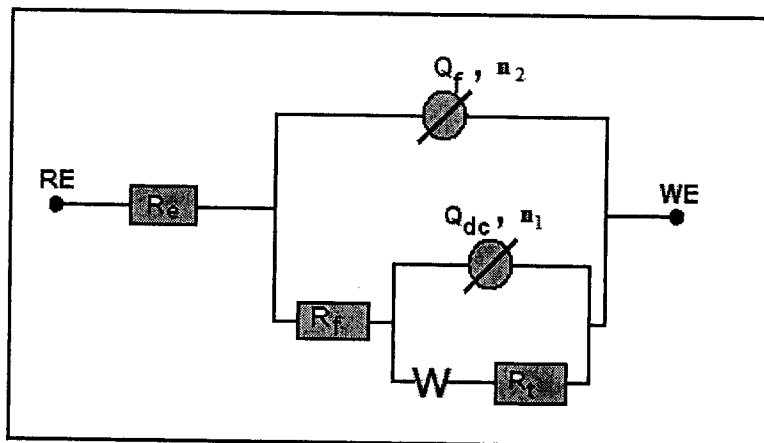


Fig. II. 13: Circuit électrique équivalent proposé pour l'interface métal/électrolyte adsorption et formation d'un film à l'interface

- 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 [26].
- Q_f représente la capacité du film et s'exprime par la relation (II. 26) :

$$Q_f = \epsilon \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (\text{II. 26})$$

ϵ : constante diélectrique du film,

ϵ_0 : permittivité du vide ($8.85 \cdot 10^{-14}$ F.cm⁻¹),

A : surface active,

complète du mécanisme d'action de l'inhibiteur, comparativement aux méthodes stationnaires, puisqu'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 particulier en fonction des différents paramètres imposés au système.

II. 4. Théorie et détails computationnels

Dans le cadre de ce travail nous avons utilisé les méthodes DFT (Théorie de Densité Fonctionnelle). Ces dernières années ces méthodes sont devenues très populaires. Une des raisons de la popularité grandissante de la DFT est sa moindre exigence en ressources informatiques (moins coûteuses en temps et en mémoires CPU) par rapport aux méthodes post-Hartree-Fock, tel CI ou MP2, utilisées jusqu'alors pour des niveaux de calculs comparables [27, 28]. La DFT a pour objet de décrire un système en considérant la densité $\rho(r)$ comme variable de base. Ainsi, le problème à n électrons est étudié dans l'espace $\rho(r)$ qui est de dimension 3 au lieu de l'espace de dimension $3n$ de la fonction d'onde $|\psi\rangle$.

Tous les calculs ont été réalisés avec le logiciel GAUSSIAN 03 W [29], la géométrie des molécules étudiées a été entièrement optimisée en utilisant la méthode DFT au niveau B3LYP (Becke-3-paramètres-Lee-Yang-Parr) avec la base 6-31G(d,p).

II.4.1. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) s'est beaucoup développée ces dernières années. Dans cette approche l'énergie de l'état fondamental d'un système est une fonctionnelle d'une densité électronique tridimensionnelle [30].

Historiquement, les premiers à avoir exprimé l'énergie en fonction de la densité furent Thomas (1927) [31], Fermi (1927-1928) [32] et Dirac (1930) [33] sur le modèle du gaz uniforme d'électrons non interagissant. Hohenberg et Kohn, en

1964 [34], ont repris la théorie de Thomas-Fermi et ont montré qu'il existe une fonctionnelle de l'énergie $E[\rho(r)]$ associée à un principe variationnel, ce qui a permis de jeter les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Des applications pratiques ont ensuite été possibles grâce aux travaux de Kohn et Sham (KS) [35] qui ont proposé, en 1965, un set d'équations monoélectroniques analogues aux équations de Hartree-Fock à partir desquelles il est en principe possible d'obtenir la densité électronique d'un système et donc son énergie totale ; il suffit de remplacer la contribution d'échange de l'opérateur de Fock par un potentiel d'échange et de corrélation qui correspond à la dérivation de la fonctionnelle d'énergie d'échange et de corrélation par rapport à la densité.

1- *Principe de la théorie*

La densité électronique d'un système à électrons associée à une fonction d'onde $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$ est donnée par l'expression suivante :

$$\rho(\vec{r}) = \int |\psi(\vec{r})|^2 d\vec{r} \quad (\text{II. 28})$$

où ρ est normée à n . La DFT repose sur deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [34], initialement démontrés pour un état fondamental non dégénéré. Le premier établit l'existence d'une fonctionnelle de la densité ρ et le deuxième énonce un principe variationnel par rapport à ρ .

a) Premier théorème de Hohenberg et Kohn: Les propriétés de l'état fondamental d'un système électronique dans un potentiel externe $v(\vec{r})$ (par exemple le champ créé par les noyaux ou encore un champ appliqué, etc.) ne dépendent que de la densité électronique totale en chaque point $\rho(\vec{r})$. En d'autres termes, il existe une fonctionnelle universelle de la densité (indépendante de v .) $F[\rho]$: telle que l'énergie du système puisse s'écrire sous la forme suivante :

$$E[\rho] = F[\rho] + \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r} \quad (\text{II. 29})$$

b) Second théorème de Hohenberg et Kohn : L'énergie de l'état fondamental est le minimum de la fonctionnelle $E[\rho]$:

$$E = \min_{\rho(\vec{r})} E[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II. 30})$$

La fonctionnelle E_{xc} est appelée fonctionnelle d'échange-corrélation. Elle contient les effets d'échange et de corrélation, mais aussi les contributions cinétiques et coulombiennes liées à l'interaction entre les électrons.

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_0[\rho] + V_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \quad (\text{II. 33})$$

Le principe variationnel s'exprime, avec le multiplicateur de Lagrange pour imposer la conservation du nombre de particules, sous la forme suivante:

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{\delta T_0}{\delta \rho(\vec{r})} + v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = \mu \quad (\text{II. 34})$$

Cette équation est généralement résolue avec la méthode de W. Kohn et L. J. Sham [35] qui consiste à mettre en parallèle l'équation (II. 34) avec l'équation régissant un système d'électrons sans interaction dans un potentiel externe $v^*(\vec{r})$:

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{\delta T_0}{\delta \rho(\vec{r})} + v^*(\vec{r}) = \mu \quad (\text{II. 35})$$

Ces deux équations sont équivalentes en posant:

$$v^*(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II. 36})$$

Or la solution de (II. 35) est connue. Elle correspond à la densité calculée avec les orbitales régies par l'équation suivante:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v^*(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (\text{II. 37})$$

et

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n |\phi_i(\vec{r})|^2$$

Ainsi, l'équation (II. 34) est résolue en considérant un système fictif d'électrons sans interaction dans un potentiel effectif à une particule $v^*(\vec{r})$. On obtient de cette manière des équations autocohérentes semblables aux équations Hartree-Fock où la densité du système est obtenue par la recherche d'un déterminant de Slater construit

avec les orbitales ϕ_i . La fonction d'onde ainsi obtenue ne peut pas être assimilée à la fonction d'onde réelle: les ϕ_i et les ε_i ne sont en principe qu'un support pour déterminer la densité $\rho(\vec{r})$ [40].

Les formules données ci-dessus sans tenir compte du spin sont généralisables aux cas spin-polarisés. On considère alors deux systèmes fictifs, un pour chaque valeur de spin $\sigma = \alpha, \beta$, avec des densités ρ_α et ρ_β . L'énergie d'échange et de corrélation est une fonctionnelle des deux densités ρ_α et ρ_β : $E_{xc}[\rho_\alpha, \rho_\beta]$, et l'équation de Kohn-Sham (II. 3 7) est remplacée par deux équations, l'une avec un potentiel v_α^* , l'autre avec un potentiel v_β^* .

2- Conditions sur la fonctionnelle d'échange-corrélation

La principale difficulté de la DFT réside dans la détermination de la fonctionnelle échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$ (équation II. 33) dont l'expression analytique exacte n'est pas connue. On cherche donc des approximations qui permettent de décrire convenablement les propriétés étudiées. Pour ce faire, on utilise, outre "le sens physique", un certain nombre de propriétés que doit satisfaire la fonctionnelle E_{xc} . Nous ne donnerons pas une description détaillée de ces relations mathématiques, mais disons simplement qu'elles peuvent être regroupées en plusieurs catégories [41] :

– **les conditions de signes** : les énergies d'échange et de corrélation doivent toujours être négatives.

– **les relations d'échelles** : les fonctionnelles doivent conserver l'énergie dans un changement d'unité de longueur.

– **les comportements asymptotiques** : lorsque la distance entre l'électron et le noyau tend vers l'infini, l'énergie d'échange et de corrélation doit respecter certains comportements. Il en est de même aux courtes distances.

– **les règles de somme** : la fonctionnelle E_{xc} peut s'exprimer de façon exacte comme:

$$E_{xc}[\rho] = \frac{1}{2} \sum_{\sigma\sigma'} \iint \frac{\rho_{\sigma}(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} h_{xc}^{\sigma\sigma'}(\vec{r}, \vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' \quad (\text{II. 38})$$

où $h_{xc}^{\sigma\sigma'}(\vec{r}, \vec{r}')$ est la fonction de trou d'échange-corrélation. Cette quantité est très utile dans la recherche de fonctionnelle approché. Elle représente le changement dans la probabilité de trouver un électron de spin σ' en \vec{r}' si un électron de spin σ est en \vec{r} entre la situation sans échange et non corrélée, et la situation incluant l'échange et la corrélation. On peut montrer que $h_{xc}^{\sigma\sigma'}(\vec{r}, \vec{r}')$ doit satisfaire des relations de conservation de charge en tenant compte des répulsions de Fermi et de Coulomb. Ces relations sont appelées les règles de somme. Nous ne détaillerons pas les propriétés de $h_{xc}^{\sigma\sigma'}(\vec{r}, \vec{r}')$ ici, pour plus de précisions on peut consulter par exemple les références [36, 42].

– **la limite de densité homogène** : lorsque la densité est homogène on doit retrouver la fonctionnelle LDA (définie dans le paragraphe suivant).

3- Les différents types de fonctionnelles d'échange-corrélation

Différents types d'approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation E_{xc} ont été développés. On peut les regrouper essentiellement en trois générations, en notant toutefois que de nouveaux développements sont en cours.

La première génération est celle de l'approximation de la densité locale (LDA, d'après son acronyme anglais). Elle consiste à supposer que la densité $\rho(\vec{r})$ est localement uniforme, si bien que E_{xc} s'écrit :

$$E_{xc} = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (\text{II. 39})$$

où $\varepsilon_{xc}[\rho]$ est la densité d'énergie d'échange-corrélation par électron. Dans ce modèle, on néglige les fluctuations locales de la densité de particules. En pratique, on divise $\varepsilon_{xc}(\vec{r})$ en deux termes, la densité d'énergie d'échange $\varepsilon_x(\vec{r})$ et la densité d'énergie de corrélation $\varepsilon_c(\vec{r})$, bien que cette décomposition ne soit clairement validée. $\varepsilon_x(\vec{r})$ est donnée par l'expression de Dirac [33] $\varepsilon_x(\vec{r}) = c_x \rho^{1/3}$. Pour l'énergie

de corrélation, plusieurs paramétrisations ont été proposées depuis le début des années 1970. Les plus élaborées sont celles de J. P. Perdew et A. Zunger [43], de J. P. Perdew et Y. Wang [44] et de S. H. Vosko et collaborateurs [45]. Dans cette dernière, qui est la plus couramment utilisée aujourd'hui, l'énergie de corrélation est obtenue par interpolation analytique sur une base de données d'énergie de corrélation du gaz uniforme d'électrons issues de calculs de type Monte Carlo quantique effectués par D. M. Ceperley et B. J. Alder [46].

La plupart des calculs tiennent compte de la polarisation de spin, et l'approximation locale s'appelle dans ce cas LSDA (Local Spin Density Approximation).

L'approximation de la densité locale se justifie dans deux cas limites: lorsque la densité électronique varie lentement et lorsque la densité est très grande [35]. Toutefois, cette approximation donne des résultats relativement convenables pour de nombreux systèmes, y compris dans des cas présentant d'importantes variations de la densité électronique comme les molécules. Ceci est probablement dû, au moins en partie, à une compensation des erreurs. Les résultats sont, pour un coût égal, généralement meilleurs que ceux obtenus par un calcul Hartree-Fock. En particulier, les structures géométriques et les fréquences de vibration sont souvent correctes même si les distances inter-atomiques sont généralement sous-estimées. Par contre, les énergies absolues ne sont pas satisfaisantes, et souvent les énergies de liaison sont surestimées. Cela vient du fait que ces fonctionnelles ne traitent pas de la même façon les différents types de corrélation. On distingue généralement la corrélation dynamique, qui est la corrélation présente dans les atomes, de la corrélation non-dynamique (souvent appelée corrélation gauche-droite) qui est présente dans les molécules et qui provient à la fois d'interaction entre électrons à courte distance et aussi d'interaction à plus longue distance, et qui permet une bonne description de la liaison chimique. L'approximation de gaz homogène traite bien la corrélation dynamique mais ne peut pas prendre en compte correctement la corrélation gauche-droite.

Les fonctionnelles de la deuxième génération dépendent à la fois de la densité $\rho(\vec{r})$ et de ses dérivées. L'idée est de faire un développement en gradient de la densité appelé GEA (Gradient Expansion Approximation) :

$$E_{xc}^{GEA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} + \int B_{xc}(\rho(\vec{r})) |\nabla \rho(\vec{r})|^2 d\vec{r} + \dots \quad (\text{II. 40})$$

Les premiers résultats obtenus avec ces méthodes se sont avérés nettement moins bons que ceux de LSDA. Les raisons sont notamment reliées au fait qu'une fonctionnelle quelconque de type GEA ne vérifie pas les règles de somme, contrairement à la fonctionnelle LSDA [47]. Des fonctionnelles de gradient corrigé vérifiant ces règles ont été proposées à partir de 1986. On les appelle GGA (Generalized Gradient Approximation). Les plus répandues sont celles de A. D. Becke [48] pour l'échange, et celle de J. P. Perdew [49, 50] ou de Lee-Yang-Parr [51] pour la corrélation, ainsi que celles de Perdew et Wang [52, 53]. Avec ces méthodes, les résultats sont meilleurs qu'avec LSDA, notamment la surestimation des énergies de liaisons est fortement réduite.

La troisième génération des fonctionnelles est celle des fonctionnelles hybrides basées sur la méthode de la connexion adiabatique [54, 55]. Ces fonctionnelles prennent mieux en compte l'énergie d'échange. Les fonctionnelles hybrides contiennent à la fois un terme d'échange calculé en DFT (comme précédemment) et un terme d'échange exact (c'est à dire avec l'opérateur d'échange exact appliqué sur les orbitales Kohn Sham). Ainsi, Becke a développé des fonctionnelles de la forme [55] :

$$E_{xc} = aE_x^{exact} + (1-a)E_x^{LDA} + bE_x^{GGA} + cE_c^{GGA} \quad (\text{II. 41})$$

où les paramètres a , b et c sont optimisés sur un jeu de valeurs connues. L'une des fonctionnelles les plus couramment utilisées aujourd'hui est B3LYP (Becke 3-paramètres Lee-Yang-Parr), elle s'écrit sous la forme:

$$E_{xc}^{B3LYP} = 0,20E_x^{exact} + 0,80E_x^{LDA} + 0,72E_x^{Becke} + 0,81E_c^{LYP} + E_c^{VWN} \quad (\text{II. 42})$$

où E_x^{Becke} est la fonctionnelle d'échange de Becke [98], E_c^{VWN} est la fonctionnelle de corrélation de Vosko et ses collaborateurs [45], et E_c^{LYP} est la fonctionnelle de corrélation de Lee, Yang et Parr [51].

Ces fonctionnelles fournissent généralement de meilleurs résultats que les fonctionnelles GGA. En particulier, les énergies de dissociation ne sont plus, ou très peu, surestimées.

Enfin, notons que d'autres fonctionnelles sont en développement, parmi lesquelles les fonctionnelles dépendant de la densité, de son gradient et de son Laplacien [56, 57, 58]. Une telle approche permet une meilleure description du système électronique mais avec un calcul nettement plus coûteux que les méthodes GGA.

4- Bases d'orbitales atomiques [59]

Les éléments de la matrice de Fock sont des fonctions de variables C_{kr} . C'est pourquoi la solution des équations de Roothan implique une procédure itérative pour laquelle il faut définir les coefficients C_{kr} de départ.

La première étape qui précède le déclenchement de ce processus consiste à calculer toutes les intégrales moléculaires mono et biélectroniques sur une base d'orbitales atomiques (OA). Il y a deux sortes de fonctions de base qui sont d'un usage courant. Le premier type de bases sont les orbitales de type Slater STO [60] qui sont les meilleures OA analytiques définies par:

$$\Psi_{nlm} = N_n r^{n-1} \exp(-\xi r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (\text{II. 43})$$

où N_n est le facteur de normalisation et r est l'exponentielle orbitale (exposant de Slater, déterminant la taille de l'orbitale.), Y_{lm} sont les harmoniques sphériques.

Les fonctions de types Slater (STOs) présentent une forme analytique simple mais elles ne sont pas utilisées à grande échelle dans les programmes moléculaires *ab initio*. Cela est dû à la complexité du calcul d'intégrales moléculaires sur la base STO.

Les programmes *ab initio* de chimie quantique (Gaussian par exemple), utilisent les le second type de bases, fonctions gaussiennes (GTOs) proposées par Boys [61].

$$g(\alpha, \vec{r}) = c x^n y^l z^m \exp(-\alpha r^2) \quad (\text{II. 44})$$

Dans cette équation, α est une constante déterminant la taille de la fonction. La somme $(n+l+m)$ définit le type de l'orbitale atomique.

Les fonctions gaussiennes sont largement utilisées dans les calculs *ab initio* [62]. Cela peut être justifié par le fait que «*Le produit de deux gaussiennes centrées en deux points A et B est équivalent à une gaussienne centrée au point C*». Cette propriété mathématique permet de faciliter considérablement le calcul d'intégrales moléculaires multicentriques.

En pratique les orbitales atomiques OA de Slater (STO) sont approchées par une combinaison de plusieurs OA gaussiennes (GTO).

La plus simple est la base STO-3G encore appelée base minimale. Ceci signifie que les orbitales de type Slater sont représentées par trois fonctions gaussiennes. Dans la base minimale STO-3G, on utilise 3 gaussiennes pour approcher chacune des orbitales de type Slater.

Si cette base donne une assez bonne description de la densité électronique aux distances éloignées du noyau ($r \rightarrow \infty$), la description du comportement de la fonction d'onde exacte au voisinage du noyau ($r \rightarrow 0$) est assez mauvaise. Pour cette raison, plusieurs bases gaussiennes étendues ont été élaborées. Ces dernières diffèrent par le nombre des fonctions contractées et les coefficients de contraction. On appelle une fonction gaussienne contractée (CGTO) une combinaison linéaire de gaussiennes primitives (PGTOs):

$$G^{CGTO} = \sum_{\lambda=1}^k d_{\lambda} g_{\lambda}^{PGTO} \quad (\text{II. 45})$$

La base 3-21G est une Split Valence-Double Zeta (SV-DZ), ou chaque orbitale atomique des couches internes est décrite par une contraction de 3 gaussiennes primitives. Les orbitales de la couche de valence sont réparties en deux

groupes : les orbitales proches du noyau sont décrites par une contraction de 2 primitives, et les orbitales éloignées par une seule gaussienne primitive.

La base 6-311G est une Split Valence-Triple Zeta (SV-TZ) dans laquelle les orbitales de cœur (couches internes) sont exprimées par une contraction de 6 gaussiennes primitives. Les orbitales de la split couche de valence sont exprimées par des contractions de 3, 1 et 1 primitives respectivement.

L'utilisation des bases de fonctions provenant d'un calcul atomique dans le traitement des molécules reste insatisfaisante, même si les exposants sont réoptimisés. En effet, il faut tenir compte du fait que dans la molécule, les atomes subissent une déformation du nuage électronique, et des distorsions dues à l'environnement. Ce phénomène peut être pris en compte par l'introduction de fonctions supplémentaires dans la base atomique, dite de polarisation. L'ajout de ces fonctions est très utile dans le but d'avoir une bonne description des grandeurs telles que l'énergie de dissociation, les moments dipolaires et multipolaires,...etc. Ces fonctions nous permettent d'augmenter la flexibilité de la base en tenant compte de la déformation des orbitales de valence lors de la déformation de la molécule. Ces orbitales sont de type p, d pour l'hydrogène ; d, f et g pour les atomes de la 2^{ème} et 3^{ème} période, ..., etc.

Les orbitales de polarisation, qui sont des OA de nombre quantique l plus élevé que celui des OA de valence, sont très utiles pour la localisation des états de transitions. En effet, dans une réaction, des liaisons se coupent, d'autres se créent. Il est donc essentiel de pouvoir bien décrire les déformations du nuage électronique.

Un autre type de fonctions est indispensable à inclure dans la base d'orbitale atomique chaque fois que le phénomène physique décrivant la propriété étudiée nécessite une bonne description de l'espace situé au-delà des orbitales de valence (espace diffus). Ce sont les fonctions diffuses, qui augmentent la taille du nuage électronique. Pour les espèces ayant des doublets libres et les espèces chargées (anions), la présence d'orbitales diffuses est indispensable. On note par le signe +,

signifiant la présence d'orbitales diffuses, celle des orbitales de polarisation est notée par un astérisque (*).

Par exemple la base $6-31^+G^*$ désigne une base SV-DZ 6-31G avec des orbitales diffuses, et de polarisation sur les atomes lourds; $6-311^{++}G^*$ est une base SV-TZ 6-311G avec des orbitales diffuses sur tous les atomes, et des orbitales de polarisation uniquement sur les atomes lourds.

Références

- [1] E.M. Shoukry, H.A. Bayoumi, M.M. Mostafa, *Trans. Metal Chem.*, 25 (2000) 73.
- [2] O. Benali, thèse de doctorat, 2007, Université de Tlemcen, Tlemcen- Algérie
- [3] W. Neil, C.Garrard, *Corros. Sci.*, 36 (1994) 837.
- [4] W.M. Carrol, C.B. Berslin, *Corros. Sci.*, 33 (1992) 1161.
- [5] C.B. Breslin, L.P. Friery, W.M. Carrol, *Corros. Sci.*, 36 (1944) 85.
- [6] L. Larabi, thèse de doctorat d'état, 2004, Université de Tlemcen, Tlemcen- Algérie
- [7] B. Assouli, thèse de doctorat, 2002, Université Ibn Toafail, Kenitra-Maroc.
- [8] C.B. Breslin, L.P. Friery, W.M. Carrol, *Corros. Sci.*, 36 (1944) 85.
- [9] M. dupart, F. Dabosi, F. Moran, S. Rocher, *Corrosion*, 37 (1981) 262.
- [10] A. Bonnel; F. Dabosi, C. Deslouis, M. Duprat, M. Keddou, B. Tribollet, J. *Electrochem. Soc.*, 130 (1983) 753.
- [11] D. Landolt, « *Corrosion et Chimie de surfaces des métaux* ». Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1993.
- [12] M. Stern, A.L. Geary, *J. Electrochem. Soc.*, 104 (1957) 56.
- [13] W. Lorenz, F. Mansfeld, *Corros. Soc.*, 21 (1981) 647.
- [14] F. Mansfeld, *Corrosion*, 32 (1976) 143.
- [15] R. Randy, D.A. Jones, *Corrosion*, 32 (1976) 127.
- [16] F. Mansfeld, *Corrosion*, 44 (1988) 856.
- [17] Y.T.Tan, B.Kinella, S.Bailey, "An experimental comparaison of corrosion rate measurment techniques : weight loss measurment, linear polarisation, électrochimical impedance spectroscopy and électrochimical noise analysis", *Corrosion and Prevention 95*, Australian corrosion Association, perth, 1995.
- [18] S. Gastaud, thèse de doctorat, 2002, INSA, Lyon-France.
- [19] F. Cecchet, thèse de doctorat, Presse universitaire de Namur, 2003, ISBN 2-87037-422-4 Namur- Belgique
- [20] P. Boummersbach, thèse de doctorat, 2005, INSA, Lyon-France.
- [21] 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. Presses polytechniques et universitaires romandes, 2004, ISBN 2-88074-543-8, Lausanne-Suis.

- [22] K. Es-Salah, M. Keddou, K. Rahmouni, A. Shrir, H. Takenouti, *Electrochimica Acta*, 49 (2004) 2771.
- [23] C. A. Schiller, W. Strunz, *Electrochimica Acta*, 46 (2001) 3619.
- [24] R. Gasparac, C. R. Martin, E. Stunisek-Lisac, Z. Mandic, *J. Electrochem., Soc.*, 147 (2000) 991.
- [25] X. Wu, H. Ma, S. Chen, Z. Xu, A. Sui, *J. Electrochem., Soc.*, 146 (1999) 1847.
- [26] L. Diguët, Thèse de doctorat, 1996, Université Paris VI, Paris-France.
- [27] P.W. Atkins, R.S. Friedman, "*Molecular Quantum Mechanics*", 1997, third edition, Oxford University Press, p. 301
- [28] J. Andzelm, E. Wimmer, *J. Chem. Phys.*, 96 (1992) 1280
- [29] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clijord, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople, Gaussian 03, Revision C.02, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 2003.
- [30] (a) R. G. Parr, W. Yang "*Density Functional Theory*", Oxford University Press, 1989
(b) L. J. Bartolotti, K. Flurchick, *Rev. Comput. Chem.*, 7 (1996) 187. (c) St-Amant, *Rev. Comput. Chem.*, 7 (1996) 217. (d) T. Ziegler, *Chem. Rev.*, 91 (1991) 651.
(e) E. J. Baerends, O. V. Gritsenko, *J. Phys. Chem.*, 101 (1997) 5383.
- [31] L. H. Thomas, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 23 (1927) 542.
- [32] (a) E. Fermi, *Rend. Accad. Lincei*, 6 (1927) 602. (b) E. Fermi, *Z. Phys.*, 48 (1928) 73.
(c) E. Fermi, *Rend. Accad.*, 7 (1928) 342.
- [33] P. A. Dirac, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 26 (1930) 376.
- [34] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B*, 136 (1964) 864.
- [35] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A*, 140 (1965) 1133.
- [36] R. G. Parr; W. Yang, "*The Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*" ; Oxford University Press, 1994.

- [37] R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, "Density Functional Theory"; Springer, Berlin, 1990.
- [38] M. Levy, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 76 (1979) 6062.
- [39] E. H. Lieb, *Int. J. Quantum Chem.*, 24 (1983) 243.
- [40] E. J. Baerends, O. V. Gritsenko, *J. Phys. Chem. A*, 101 (1997) 5383.
- [41] C. Filippi, X. Gonze, C. J. Umrigar, "Recent Developments and Applications of Density Functional Theory", Elsevier, Amsterdam, 1996.
- [42] A. D. Becke, "Modern Electronic Structure Theory"; Vol. II; Editor: D. R. Yarkony, World Scientific, Singapore, 1995.
- [43] J. P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B*, 23 (1981) 5048.
- [44] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B*, 45 (1992) 13244.
- [45] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.*, 58 (1980) 1200.
- [46] D. M. Ceperley, B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.*, 45 (1980) 566.
- [47] J. Perdew, *Phys. Rev. Lett.*, 55 (1985) 1665.
- [48] A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, 38 (1988) 3098.
- [49] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B*, 33 (1986) 8822.
- [50] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B*, 38 (1986) 7406.
- [51] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, 37 (1988) 785.
- [52] J. P. Perdew, "Electronic Structure of Solids '91"; Ed. P. Ziesche and H. Eschrig (Akademie Verlag, Berlin), 1991.
- [53] J. P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, *Phys. rev. B*, 54 (1996) 16533.
- [54] D. C. Langreth, J. P. Perdew, *Phys. Rev. B*, 15 (1977) 2884.
- [55] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 98 (1993) 5648.
- [56] E. I. Proynov, A. Vela, D. R. Salahub, *Chem. Phys. Lett.*, 230 (1994) 419.
- [57] E. I. Proynov, A. Vela, D. R. Salahub, *Chem. Phys. Lett.*, 234 (1995) 462.
- [58] E. I. Proynov, A. Vela, D. R. Salahub, *Int. J. Quant. Chem.*, 64 (1997) 427.
- [59] B. Messoudi, mémoire de magister, 2008, Université de Tlemcen, Tlemcen- Algérie
- [60] J. C. Slater, *J. Chem. Phys.*, 36 (1930) 57.
- [61] S. F. Boys, *Proc. Roy. Soc. A*200 (1950) 542.
- [62] E. Clementi, «Modern Techniques in Computational Chemistry», Ed., MOTTECC™ 89, (ESCOM, Leiden), 1989.

CHAPITRE III

**ETUDE DE L'INFLUENCE DES DERIVES DE LA THIOUREE
SUR LE COMPORTEMENT, A LA CORROSION,
DE L'ACIER XC38 EN MILIEUX ACIDES**

***ETUDE COMPARATIVE ENTRE LA DIPHENYLTHIOUREE ET
LA N-(4-DIETHYLAMINOPHENYL)-N'-PHENYLTHIOUREE***

**CHAPITRE III: ETUDE DE L'INFLUENCE DES DERIVES DE LA
THIOUREE SUR LE COMPORTEMENT, A LA CORROSION,
DE L'ACIER XC38 EN MILIEUX ACIDES**

**ETUDE COMPARATIVE ENTRE LA DIPHENYLTHIOUREE ET
LA N-(4-DIETHYLAMINOPHENYL)-N'-PHENYLTHIOUREE**

Plusieurs travaux ont été réalisés dans notre laboratoire sur le pouvoir inhibiteur de la corrosion de l'acier en milieux acides par les composés organiques contenant des atomes de soufre et / ou d'azote [1-10]. La plus part des composés étudiés ont manifesté une excellente efficacité inhibitrice vis-à-vis de la corrosion de l'acier dans les milieux considérés. Ceci nous a incité à étudier l'influence de deux dérivés de la thiourée, à savoir la diphénylthiourée (DPTU) et la N-(4-diéthylaminophényl)-N'-phénylthiourée (DAPPTU) sur le pouvoir inhibiteur de la corrosion de l'acier XC38 dans les milieux H_2SO_4 0,5M et HCl 1M. Pour réaliser cette étude, nous avons fait appel aux mesures gravimétriques et aux méthodes électrochimiques, à savoir le tracé des courbes intensité-potentiel, la résistance de polarisation ainsi que la spectroscopie d'impédance électrochimique. Pour élucider le mode d'action de ces inhibiteurs, nous avons calculé certaines valeurs thermodynamiques relatives aux processus d'adsorption et de dissolution ($K_{\text{éq}}$, ΔG_{ads} et E_a).

N. B.: Nous présentons, ici, uniquement les résultats de l'étude réalisée en milieu H_2SO_4 0,5M car le comportement de ces deux inhibiteurs est très similaire dans les deux milieux H_2SO_4 et HCl.

III. 3. Etude gravimétrique

Les mesures de perte de masse sont une première approche de l'inhibition de la corrosion d'un métal dans une solution électrolytique. Le principe de cette méthode repose sur la mesure de la perte de masse subie par un échantillon métallique de surface S , lorsque celui-ci est immergé pendant le temps t dans une solution agressive.

En effet, la vitesse de corrosion W_{corr} est donnée par l'expression suivante :

$$W_{corr} = \frac{\Delta m}{t.S} \quad (g.h^{-1}.cm^{-2}) \quad (III. 1)$$

Δm étant la perte de masse exprimée en g, t le temps de la mesure en heure et S la surface de l'échantillon en cm^2 .

Le taux d'inhibition $\%EI_w$ est calculé par la relation suivante :

$$\%EI_w = \left(1 - \frac{W_{corr}'}{W_{corr}}\right) \times 100 \quad (III. 2)$$

où W_{corr} est W_{corr}' sont respectivement les vitesses de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur.

Les valeurs de la vitesse de corrosion et du pourcentage de l'efficacité inhibitrice $\%EI$ obtenues par gravimétrie à différentes concentrations en DAPPTU et DPTU dans H_2SO_4 0,5M sont regroupées dans le tableau III. 1.

L'analyse des résultats de ce tableau montre que ces deux composés inhibent bien la corrosion de l'acier XC38 dans le milieu H_2SO_4 0,5M et que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur. Nous constatons également que le taux d'inhibition atteint une valeur maximale de 97,7 % à $1,6 \times 10^{-3}$ M en présence de la DAPPTU.

Notons que, à concentration égale, la DAPPTU est plus efficace que la DPTU.

La variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration des inhibiteurs est représentée dans la figure III. 2. Nous remarquons que pour les deux inhibiteurs, la vitesse de corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration en DAPPTU et en DPTU.

Tableau III. 1: Valeurs de la vitesse de corrosion et de l'efficacité inhibitrice du DAPPTU et du DPTU à différentes concentrations dans 0,5M H₂SO₄ obtenues par gravimétrie à 30°C

Inhibiteur	Concentration /M	W /mg cm ⁻² h ⁻¹	EI _w / %
Blanc	0	0,860	-----
DAPPTU	1 x 10 ⁻⁵	0,125	85,5
	1 x 10 ⁻⁴	0,060	93,0
	4 x 10 ⁻⁴	0,038	95,6
	8 x 10 ⁻⁴	0,025	97,1
	1.6 x 10 ⁻³	0,020	97,7
DPTU	1 x 10 ⁻⁵	0,365	57,6
	1 x 10 ⁻⁴	0,186	78,4
	2 x 10 ⁻⁴	0,159	81,5
	4 x 10 ⁻⁴ *	0,140	83,7

*: concentration de la limite de solubilité

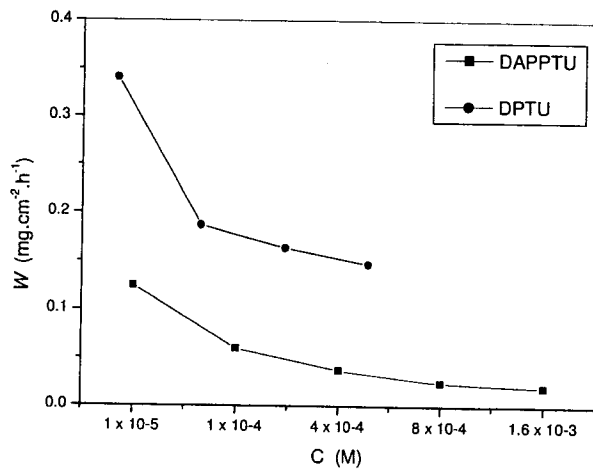


Fig. III. 2: Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration en inhibiteur

III. 4. Etude électrochimique

III. 4. 1. Courbes intensité-potentiel et résistance de polarisation

Les courbes intensité-potentiel de l'acier XC38 en milieu H₂SO₄ 0,5M à 30°C et en présence de la DAPPTU et de la DPTU à différentes concentrations sont représentées dans les figures III. 3 et III. 4.

Les valeurs associées aux paramètres électrochimiques déterminées à partir de ces courbes, à savoir la densité de courant de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel cathodiques (b_c) ainsi que le pourcentage d'inhibition % EI_I pour différentes concentrations de la DAPPTU et de la DPTU, en milieu H₂SO₄ 0,5M, sont rassemblées dans le tableau III. 2.

Le pourcentage d'inhibition % EI_I est calculé suivant la relation suivante:

$$\%EI_I = \left(1 - \frac{I'_{corr}}{I_{corr}}\right) \times 100 \quad (\text{III. 3})$$

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

La résistance de polarisation (R_p) a été mesurée dans un intervalle de potentiel de ± 10 mV centré au potentiel d'abandon, en choisissant une vitesse de balayage égale à 0,5 mV/s.

L'efficacité inhibitrice (% EI_{Rp}) est calculée à partir de l'expression suivante :

$$\%EI_{Rp} = \left(1 - \frac{R_p}{R'_p}\right) \times 100 \quad (\text{III. 4})$$

où R_p et R'_p sont les résistances de polarisation, respectivement, en absence et en présence de l'inhibiteur.

Les valeurs de R_p et de l'efficacité inhibitrice (% EI_{Rp}) obtenues par cette méthode, en absence et en présence de la DAPPTU et de la DPTU à différentes concentrations dans H₂SO₄ 0,5M, sont également regroupées dans le tableau III. 2.

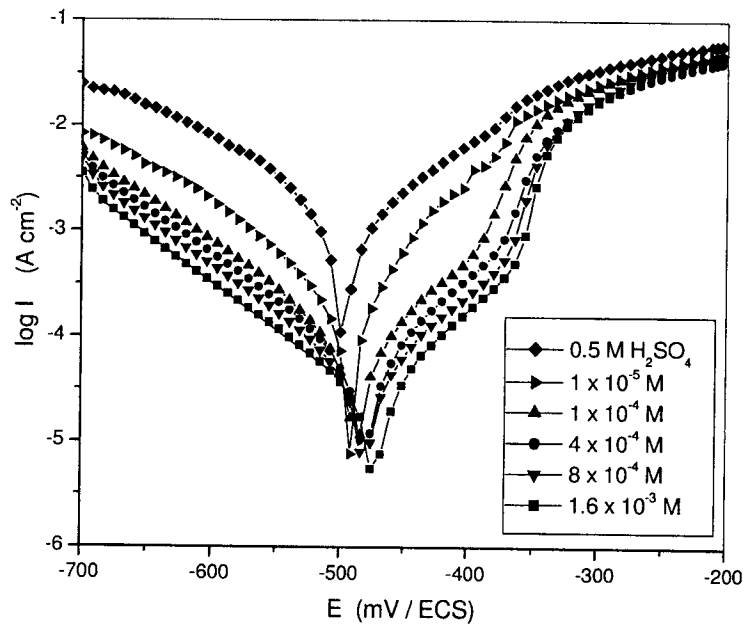


Fig. III. 3: Courbes de polarisation de l'acier XC38 dans H₂SO₄ 0,5 M sans et avec addition du DAPPTU à différentes concentrations et à 30°C

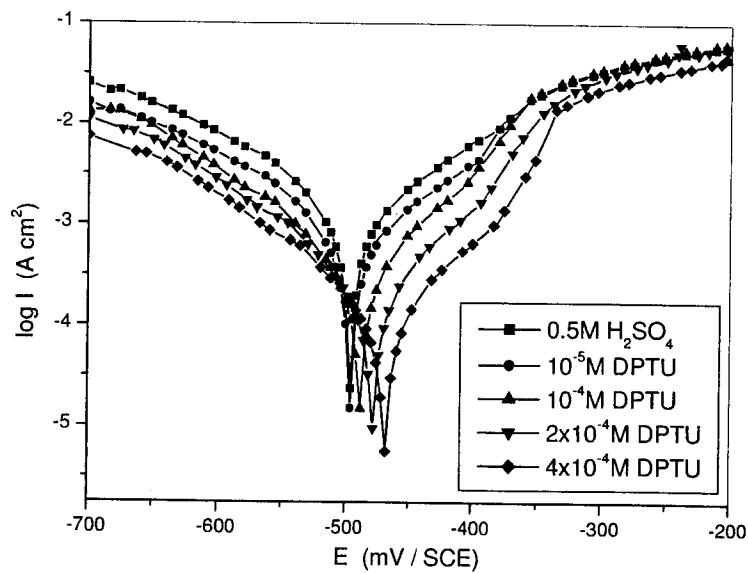


Fig. III. 4: Courbes de polarisation de l'acier dans H₂SO₄ 0,5M sans et avec addition du DPTU à différentes concentrations et à 30°C

Tableau III. 2: Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice à différentes concentrations de la DAPPTU et la DPTU pour la corrosion de l'acier XC38 dans H₂SO₄ 0,5M obtenus par courbes de polarisation et par résistances de polarisation à 30°C

	Conc.	- E _{corr}	I _{corr}	b _c	R _p	EI _I	EI _{Rp}
	/ M	/mV/SCE	/mA cm ⁻²	/mVdec ⁻¹	/Ω cm ²	/%	/%
H₂SO₄	0,5	501	1,930	150	18	-	-
DAPPTU	1 × 10 ⁻⁵	496	0,218	115	126	88,7	85,7
	1 × 10 ⁻⁴	490	0,088	118	231	95,4	92,2
	4 × 10 ⁻⁴	483	0,066	119	402	96,6	95,5
	8 × 10 ⁻⁴	483	0,048	119	618	97,5	97,1
	1.6 × 10 ⁻³	476	0.029	120	793	98,5	97,7
DPTU	1 × 10 ⁻⁵	494	0,917	117	50	64,2	52,5
	1 × 10 ⁻⁴	488	0,328	120	98	81,6	83,0
	2 × 10 ⁻⁴	487	0,305	119	123	85,4	84,2
	4 × 10 ^{-4*}	468	0,261	124	137	86,9	86,5

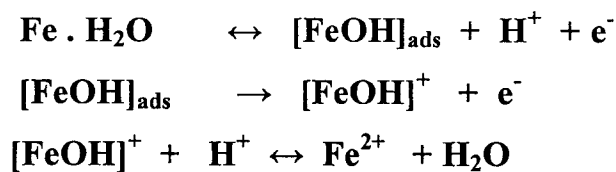
*Limite de la solubilité

A partir des figures III.3 et III.4 et du tableau III.2 on note qu'en présence de chacun de ces inhibiteurs:

– Les courbes de polarisation se présentent sous la forme de droite de Tafel et les valeurs des pentes des droites cathodiques restent relativement constantes en absence et en présence de l'inhibiteur. Ceci nous amène à suggérer que la réaction de réduction de H^+ à la surface de l'acier se fait selon un mécanisme d'activation pure et que l'inhibiteur s'y adsorbe par simple blocage des sites actifs.

– L'addition de la DAPPTU et de la DPTU au milieu corrosif provoque une diminution des densités de courants cathodiques et anodiques et un déplacement du potentiel de corrosion vers les valeurs positives. Ainsi, les deux inhibiteurs testés peuvent être classés comme des inhibiteurs mixtes en milieu H_2SO_4 0,5M, avec une prédominance anodique.

– Dans le domaine anodique, à partir de certain potentiel, nous constatons la croissance rapide du courant anodique et l'acier se dissout dans la région des surtensions élevées. Ceci indique que les inhibiteurs n'ont pratiquement plus d'effet sur les courbes anodiques. Ce phénomène peut être expliqué par la désorption des molécules de DAPPTU et de DPTU adsorbées à la surface du métal [11-13]. Dans ce cas, la dissolution de l'acier est accélérée par les ions OH^- selon le mécanisme suivant [14, 15]:



– L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de l'inhibiteur et atteint 98,5% à $1,6 \times 10^{-3}$ M dans le cas de la DAPPTU et 86,9 % à 4×10^{-4} M pour la DPTU. En effet, pour une concentration égale (4×10^{-4} M), l'efficacité inhibitrice est de l'ordre de 96,6 % en présence de la DAPPTU et de 86,9% en présence de la DPTU. Par conséquent, la DAPPTU est plus efficace que la DPTU en milieu H_2SO_4 0,5M.

- Les valeurs de R_p et $\%EI_{Rp}$ augmentent avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur. Les efficacités inhibitrices estimées par mesures de R_p et de celles calculées à partir de I_{corr} sont très voisines.

III. 4. 2. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La technique électrochimique stationnaire (potentiodynamique) reste insuffisante pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes. De plus, de nombreux travaux [16, 17] 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. L'utilisation des techniques transitoires devient alors indispensable pour élucider le mécanisme d'action de l'inhibiteur. Dans notre cas, nous avons réalisé les mesures d'impédance électrochimiques pour les interfaces acier / H_2SO_4 0,5M seul et avec inhibiteur. Les mesures sont effectuées au potentiel de corrosion E_{corr} , après une heure d'immersion dans l'électrolyte et dans la même température que celle utilisée lors des études gravimétriques et potentiodynamiques.

Les figures III.5a et III.6a représentent les spectres d'impédance, en représentation de Nyquist, obtenus au potentiel de corrosion de l'acier immergé dans la solution de H_2SO_4 0,5M en absence et en présence de la DAPPTU et d DPTU à différentes concentrations.

Nous observons que ces diagrammes (Fig. III.5a et III.6a) présentent une seule boucle capacitive sous forme de demi-cercle présentant un déphasage par rapport à l'axe des réels (le centre de demi-cercle est situé au dessous de l'axe des réels), caractéristique des électrodes solides de surface hétérogène et irrégulière [18-20].

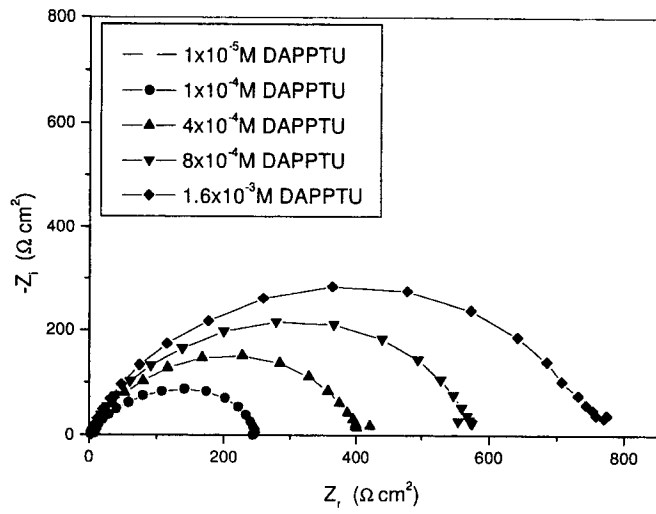


Fig. III. 5a: Effet de la concentration du DAPPTU sur les diagrammes de Nyquist de l'acier dans H₂SO₄ 0, 5 M à 30 °C

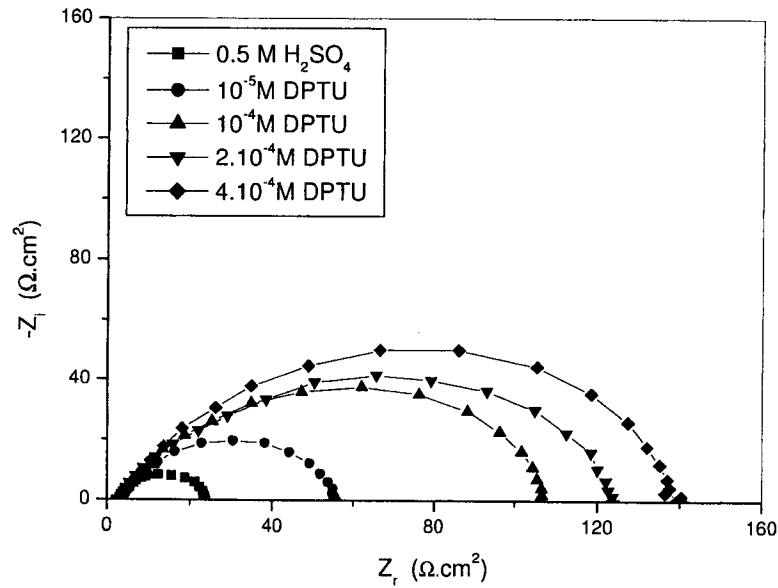


Fig. III. 6a: Effet de la concentration du DPTU sur les diagrammes de Nyquist de l'acier XC38 dans H₂SO₄ 0, 5 M à 30°C

Cette hétérogénéité provient soit de la formation de produits de corrosion ou de l'oxydation du métal. D'autres auteurs attribuent encore ce déphasage à des impuretés ou des dislocations [21-23], à l'adsorption de l'inhibiteur [24, 25], à des variations d'épaisseur ou de la composition d'un film ou revêtement à la surface de l'électrode [26, 27].

La présence d'une seule boucle capacitive indique que la corrosion de l'acier est contrôlée par un seul processus de transfert de charges et que la présence des inhibiteurs n'altère aucunement le mécanisme de dissolution de l'acier dans H₂SO₄ 0,5M.

Nous remarquons également que l'addition de la DAPPTU et de la DPTU conduit à une augmentation de la taille des boucles. Ceci est dû à la formation d'une couche protectrice suite à l'adsorption du composé sur la surface du métal. Ainsi l'interface électrochimique métal/électrolyte est équivalente à un circuit électrique constitué d'une combinaison parallèle de l'élément à phase constante (CPE) et de la résistance de transfert de charge (R_t), l'ensemble est en série avec la résistance de solution (R_s) comme le montre le schéma III.1a. On note que ce modèle du circuit électrique équivalent (CEE) est déjà décrit [28-32].

L'expression de l'impédance du (CPE) est donnée par la relation suivante [33-37]:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(i\omega)^n} \quad \text{(III. 5)}$$

où Q est un coefficient de proportionnalité indépendant de la fréquence, ω est la fréquence angulaire (en rad s⁻¹). Si la signification physique de Q et de n n'est pas toujours claire, l'analyse de cette impédance dans le plan de Nyquist montre que lorsque n passe de 0 à 1, l'impédance passe d'une résistance à une capacité pure. Dans le cas particulier où n est égal à 0,5, on a une impédance particulière appelée impédance de Warburg [38].

Nous observons également, une seule constante de temps illustrée par l'apparition d'un seul maximum et d'une seule droite dans le domaine de fréquences intermédiaires sur le spectre d'impédance dans le plan de Bode (figures III.5b et III.6b, exemples représentatifs).

En employant le modèle du circuit équivalent présenté sur le schéma III.1a pour ajuster les diagrammes expérimentaux, et à l'aide d'un logiciel de simulation électrique Zview-2.80, nous avons accédé à la résistance de transfert de charge (R_t), aux valeurs de Q et de n et donc à la capacité de la double couche (C_{dc}).

On note que les spectres obtenus par ajustement, suivant le model CPE, sont très proches des résultats expérimentaux: le modèle employé reproduit les courbes expérimentales de façon très satisfaisante. A titre d'exemple représentatif, nous représentons sur les figures III. 7a et III. 7b les spectres d'impédances expérimentaux, dans le plan de Nyquist et en représentation de Bode, tracés au potentiel de corrosion de l'acier XC38 immergé dans la solution H_2SO_4 0,5M en présence de la DAPPTU à $4 \times 10^{-4}M$. Ces mêmes diagrammes, et à titre comparatif, sont ajustés par le modèle du circuit équivalent simple: où le CPE est remplacé par une capacité pure (schéma III. 1b) et sont présentés sur les figures III.8a et III.8b. A partir de ces dernières figures, nous remarquons que le circuit équivalent simple conduit à un mauvais ajustement.

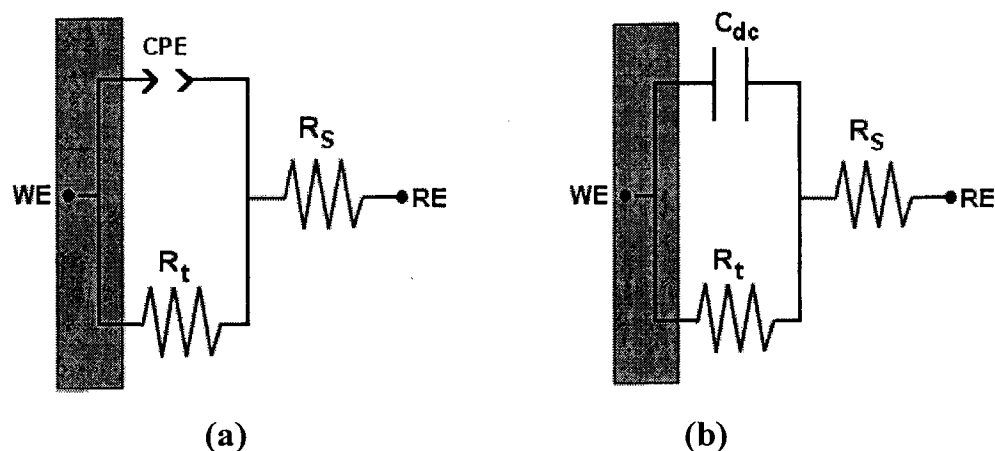


Schéma III. 1: Circuit électrique équivalent proposé pour l'interface métal / électrolyte lors de l'adsorption de l'inhibiteur : (a) modèle CPE, (b) modèle simple

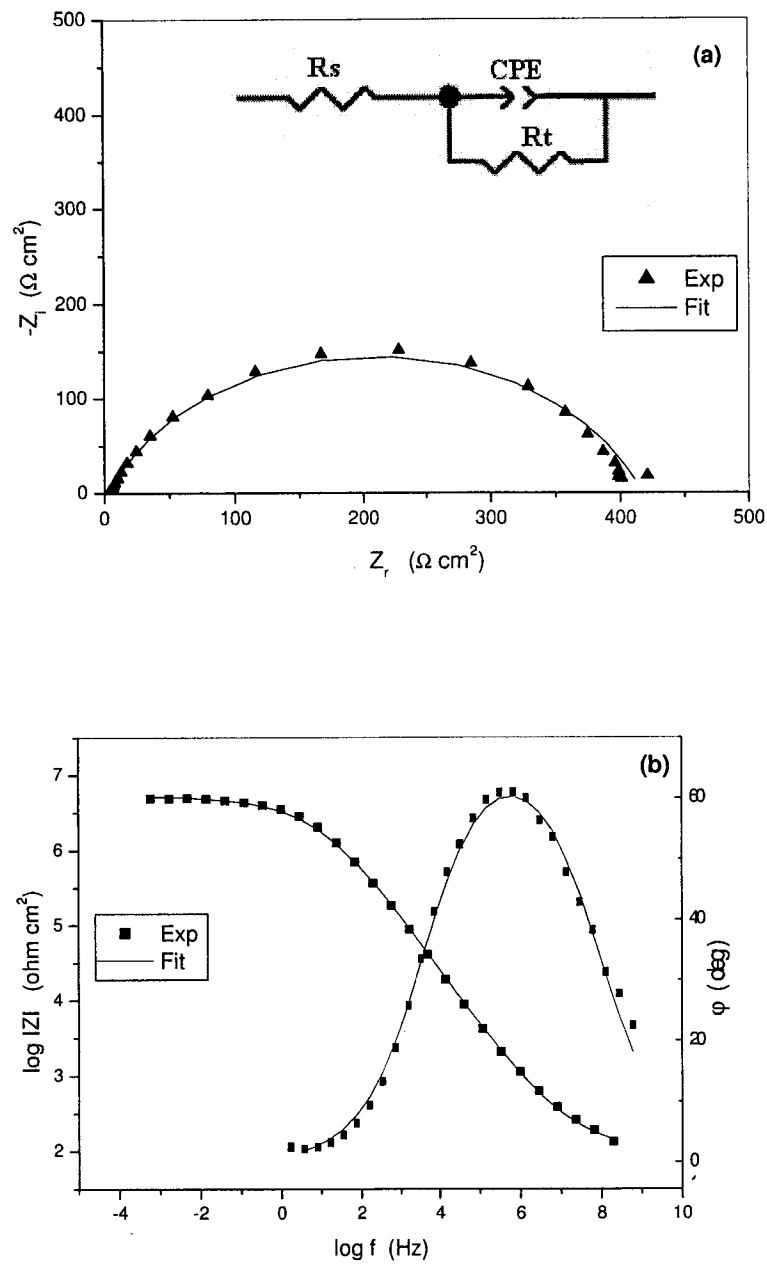


Fig. III. 7: Diagrammes d'impédances expérimentaux et ajustés par le modèle CPE dans le plan de Nyquist (a) et de Bode (b) de l'acier XC38 dans H_2SO_4 0,5 M en présence de DAPPTU 4×10^{-4} M à 30°C

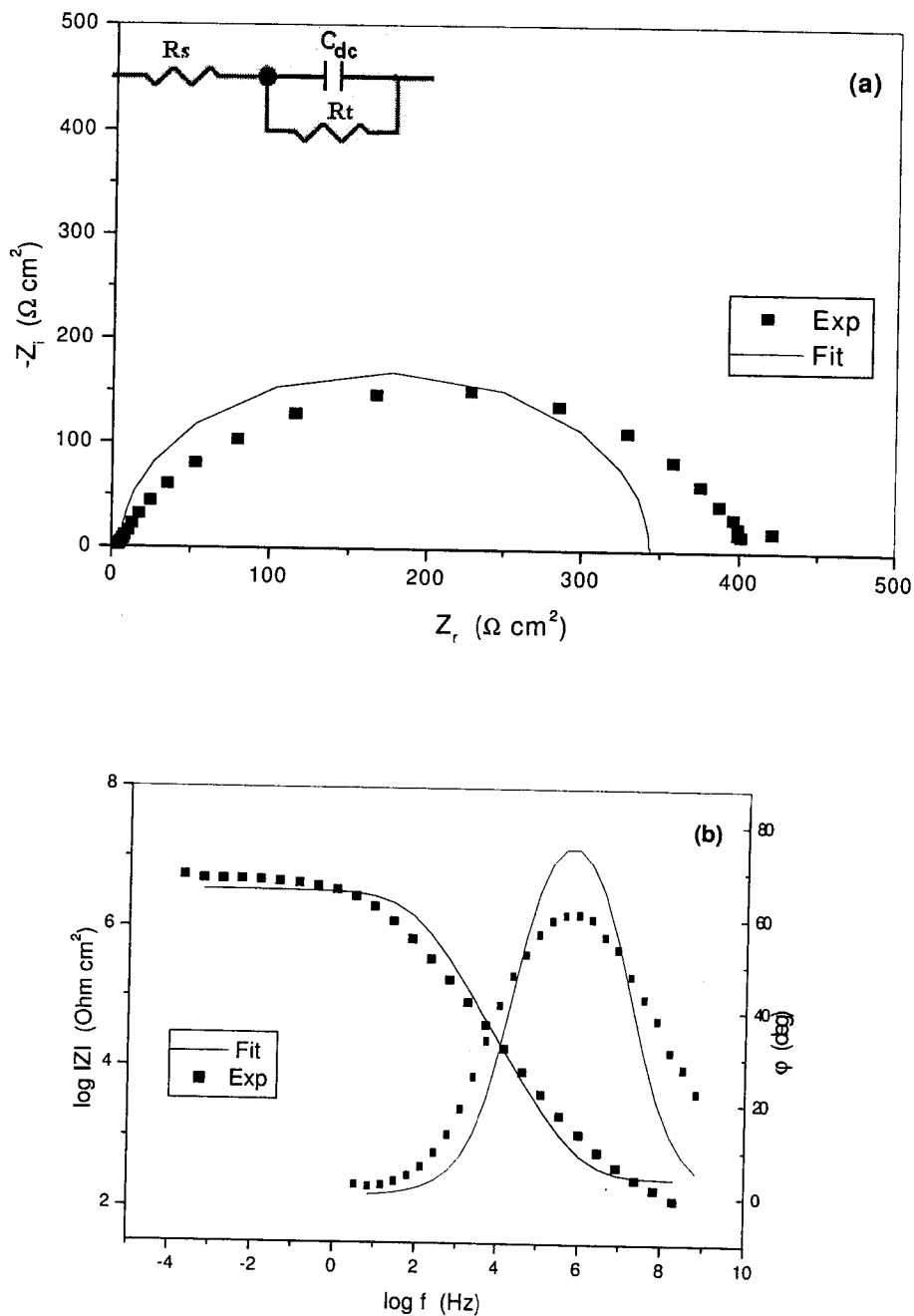


Fig. III. 8: Diagrammes d'impédances expérimentaux et ajustés par le modèle simple dans le plan de Nyquist (a) et de Bode (b) de l'acier XC38 dans H_2SO_4 0,5 M en présence de DAPPTU 4×10^{-4} M à 30°C

Les valeurs de la capacité de double couche (C_{dc}) sont estimées par l'équation suivante [39, 40]:

$$C_{dc} = (QR_t^{1-n})^{1/n} \quad (\text{III. 5})$$

L'efficacité inhibitrice ($\%EI_{Rt}$) de corrosion de l'acier est calculée à partir de la résistance de transfert de charges selon la relation:

Tableau III. 3: Efficacité inhibitrice et paramètres relatifs aux mesures d'impédance électrochimique de l'acier XC38 dans H₂SO₄ 0,5M sans et avec ajout du DAPPTU et DPTU à 30°C

	Conc. / M	R _t / Ω cm ²	Q x 10 ⁻⁴ / Ω ⁻¹ cm ⁻² s ⁿ	n	C _{dl} / μF cm ⁻²	EI _{Rt} / %
H ₂ SO ₄	0,5	21	10,60	0,85	541,61	-
DAPPTU	1 x 10 ⁻⁵	125	02,87	0,72	78,67	83,2
	1 x 10 ⁻⁴	257	02,21	0,74	80,67	91,8
	4 x 10 ⁻⁴	406	02,39	0,80	133,4	94,8
	8 x 10 ⁻⁴	586	01,39	0,79	71,37	96,4
	1.6 x 10 ⁻³	767	01,04	0,80	55,27	97,26
DPTU	1 × 10 ⁻⁵	052,3	04,99	0,76	120,0	59,8
	1 × 10 ⁻⁴	105,5	02,57	0,77	087,1	80,1
	2 × 10 ⁻⁴	125,8	01,45	0,72	029,2	83,3
	4 x 10 ⁻⁴	139,3	02,34	0,77	083,8	84,9

III. 5. Isotherme d'adsorption

L'inhibition de corrosion des métaux par les composés organiques est expliquée, en générale, par leur adsorption à la surface du métal. Cette adsorption peut être décrite par deux principaux types d'interactions: l'adsorption physique (physisorption) et la chimisorption. Cette dernière consiste en la mise en commun ou le transfert des électrons entre la partie polaire de la molécule et les orbitales

vacantes « d » de la surface du métal. Les électrons proviennent en grande majorité des atomes contenant des doublets non appariés des molécules inhibitrices tels O, N, S,Plusieurs facteurs influencent la chimisorption, à savoir, la nature et la charge du métal, le type d'électrolyte et la structure de l'inhibiteur.

La quantité d'espèce "i" adsorbée sur la surface du métal est exprimée par le recouvrement θ_i de la surface, qui représente le rapport du nombre de sites d'adsorption effectivement occupés N_i au nombre de sites total N_0 : $\theta_i = \frac{N_i}{N_0}$.

Dans le but d'élucider le type d'adsorption de la DAPPTU et de la DPTU, les valeurs du taux de recouvrement θ_i de la surface métallique ont été calculées à l'aide des données des mesures gravimétriques selon le rapport $\frac{\%EI}{100}$ [41].

Trois modèles d'isothermes, de Frumkin, de Langmuir et de Temkin, ont été évalués (figures III. 9, III. 10, III. 11 et III. 12) et le meilleur ajustement a été obtenu avec l'isotherme de Langmuir. Ce modèle sert, en général, comme base pour la représentation des phénomènes d'adsorption en phase aqueuse impliqués dans les processus de corrosion ou d'inhibition. Dans cette isotherme, on suppose que le nombre de sites d'adsorption à la surface du matériau est fixé et que chaque site ne peut adsorber qu'une seule particule.

Selon l'isotherme de Langmuir, le taux de recouvrement θ est relié à la concentration de l'inhibiteur C par la relation suivante:

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

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

Les courbes représentant la variation de $\frac{C}{\theta}$ en fonction de la concentration C de l'inhibiteur (figures III. 9, III. 10) sont linéaires avec un coefficient de corrélation (R^2) égale à 0.9999. Les valeurs des pentes sont très proches de l'unité. Ce résultat indique que l'adsorption de la DAPPTU et de la DPTU sur la surface du métal en milieu H_2SO_4 0,5M suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir [42, 42].

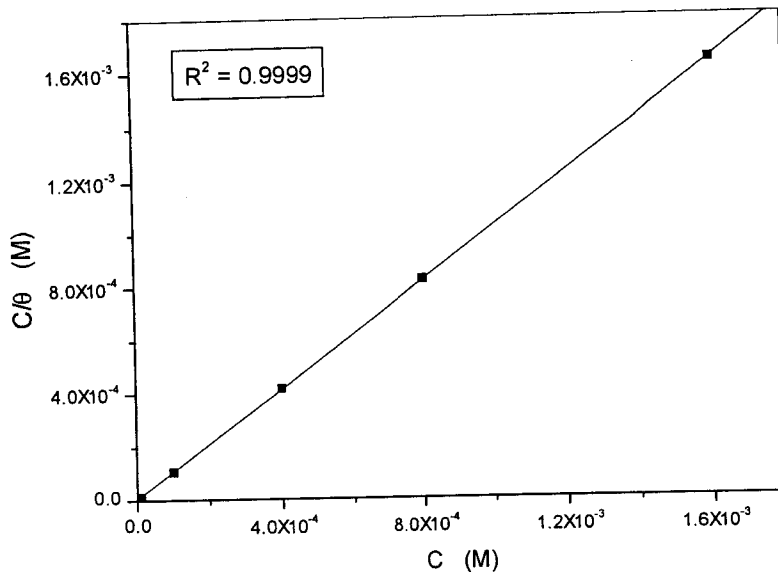


Fig. III. 9: Modèle de l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption de la DAPPTU sur la surface de l'acier XC38 dans H₂SO₄ 0,5M à 30°C

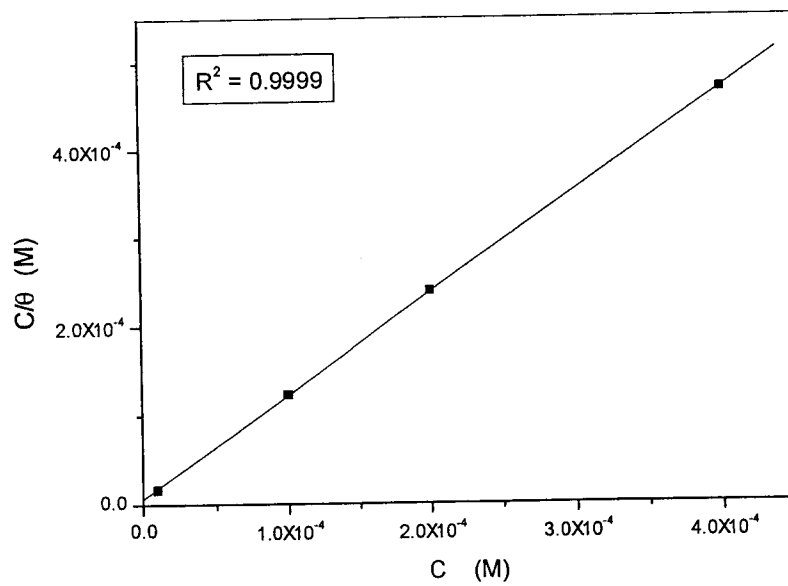


Fig. III. 10: Modèle de l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption de la DPTU sur la surface de l'acier XC38 dans H₂SO₄ 0,5M à 30°C

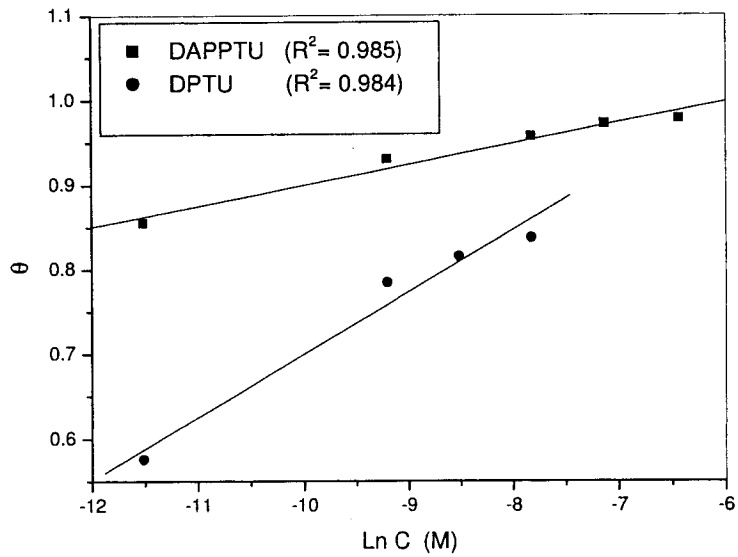


Fig. III. 11: Modèle de l'isotherme de Temkin pour l'adsorption du DAPPTU et du DPTU sur la surface de l'acier XC38 dans H_2SO_4 0,5M à 30°C

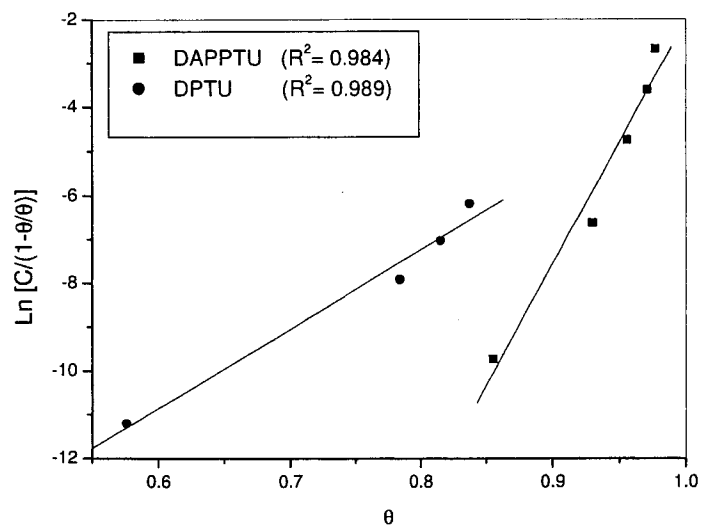


Fig III. 12: Modèle de l'isotherme de Frumkin pour l'adsorption du DAPPTU et du DPTU sur la surface de l'acier XC38 dans H_2SO_4 0,5M à 30°C

A partir de ces droites et de l'ordonnée à l'origine (figures III. 9, III. 10), nous avons calculé les valeurs de la constante d'équilibre K de la DAPPTU et de la DPTU qui sont respectivement égales à $1,78 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1}$ et $1,25 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1}$.

La valeur assez élevée de K dans le cas du DAPPTU indique que ce dernier est plus fortement adsorbé que le DPTU à la surface du métal. En effet, la substitution d'un atome d'hydrogène en position para dans la molécule DAPPTU par un groupement fonctionnel donneur d'électrons ($-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$) renforce d'avantage l'adsorption du DAPPTU à la surface de l'acier en augmentant la densité électronique autour des sites d'adsorption.

La constante d'équilibre K est liée à l'enthalpie libre d'adsorption ΔG_{ads}^0 par la relation:

$$K = \frac{1}{55,5} \exp\left(\frac{-\Delta G_{\text{ads}}^0}{RT}\right) \quad (\text{III. 8})$$

La valeur 55,5 représente la concentration de l'eau en solution (mol L^{-1}) [44].

Les valeurs négatives de ΔG_{ads}^0 indiquent la spontanéité du processus d'adsorption. En générale, pour les valeurs de ΔG_{ads}^0 inférieures ou voisines de -20 kJ mol^{-1} , cette énergie correspond aux interactions électrostatiques entre les molécules chargées de l'inhibiteur et la surface chargée du métal (physisorption), alors que celles proches ou supérieures à -40 kJ mol^{-1} , correspondent à un transfert de charges entre les molécules de l'inhibiteur et la surface du métal (chimisorption) [43-49]. Les valeurs de ΔG_{ads}^0 trouvées sont égales à $-40,57 \text{ kJ mol}^{-1}$ dans le cas de la DAPPTU et $-39,68 \text{ kJ mol}^{-1}$ pour la DPTU, indiquant la chimisorption des deux inhibiteurs à la surface métallique et que la DAPPTU s'adsorbe mieux à la surface de l'acier.

III. 6. Influence de la température

En générale, la température a un effet très important sur les phénomènes de corrosion: la vitesse de corrosion augmente avec la température d'essai, et cette augmentation induit, de fait, des changements sur l'action des inhibiteurs [50]. En

pratique, lors du décapage et détartrage à haute température, pour enlever les produits de corrosion sur les installations métalliques, les inhibiteurs ont pour rôle de protéger ces dernières face aux attaques acides [51-54].

L'influence de la température sur l'efficacité inhibitrice par les composés organiques, notamment en milieu acide a fait l'objet de plusieurs travaux [51-56] ; il a été révélé une diminution du pouvoir protecteur de l'inhibiteur avec l'augmentation de la température. Popova a mis en évidence que la diminution du pouvoir protecteur avec la température est liée à un déplacement de l'équilibre d'adsorption/désorption [53].

Dans ces études la dépendance de type Arrhenius observée entre le courant de corrosion et la température permet de calculer la valeur de l'énergie d'activation selon l'équation suivante :

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

avec :

I_{corr} : densité de courant de corrosion (A cm^{-2})

k : facteur préexponentiel

E_a : énergie d'activation (kJ mol^{-1})

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

T : température absolue (K)

La comparaison des énergies d'activation obtenues avec le milieu corrosif seul (E_a) et avec addition de l'inhibiteur ($E_{a(inh)}$) permet de prévoir la dépendance du pouvoir protecteur de l'inhibiteur avec la température.

Radovici a proposé un classement des inhibiteurs reposant sur la comparaison des énergies E_a et $E_{a(inh)}$ [57]. Il distingue:

1. les inhibiteur pour lesquels $E_{a(inh)} > E_a$, s'adsorbent sur le substrat par des liaisons de nature électrostatique (liaisons faibles). Ce type de liaisons sensibles à la

température ne permet pas de lutter efficacement contre la corrosion quand la température augmente.

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

3. les inhibiteurs pour lesquels $E_{a(inh)} = E_a$. Cette catégorie ne présente pas d'évolution du pouvoir protecteur avec la température ; très peu de composés appartiennent à cette dernière catégorie.

Dans l'objectif d'examiner l'influence de ce paramètre sur l'efficacité inhibitrice du DAPPTU et du DPTU, nous avons réalisé, dans un intervalle de température allant de 30 à 60 °C, des mesures électrochimiques stationnaires en mode potentiodynamique. Nous avons donc tracé les courbes de polarisation de l'acier sans et avec addition de DAPPTU et de DPTU en milieu H_2SO_4 0,5M, pour la concentration 4×10^{-4} M (figures III.13, III. 14 et III.15).

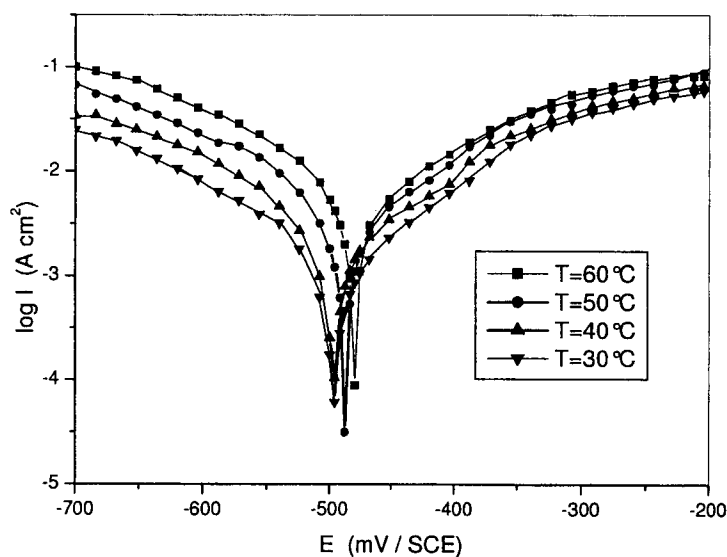


Fig. III. 13: Effet de la température sur les courbes de polarisation de l'acier en milieu H_2SO_4 0,5M

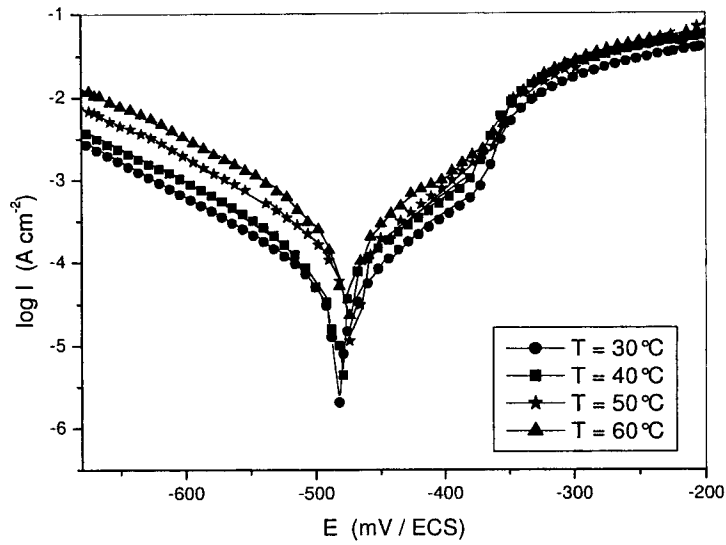


Fig. III. 14: Effet de la température sur les courbes de polarisation de l'acier en milieu H_2SO_4 0,5M en présence du DAPPTU $4 \times 10^{-4} M$

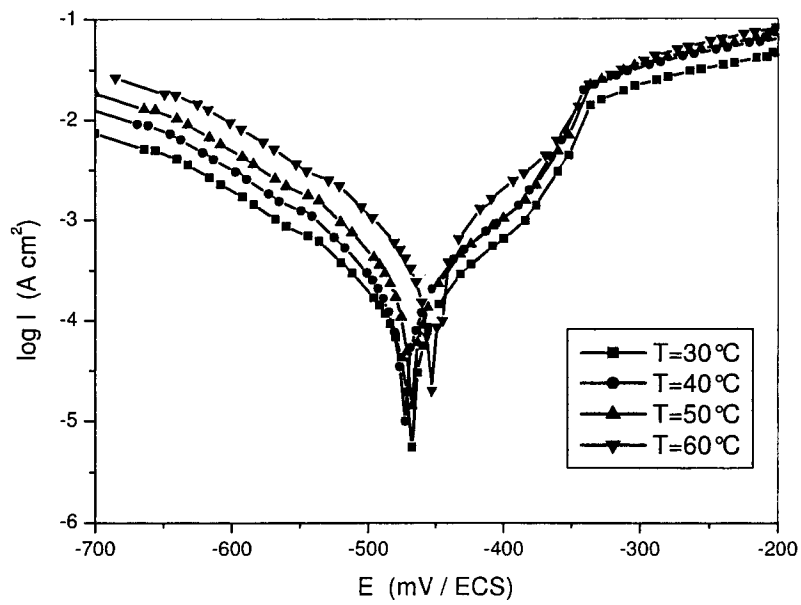


Fig. III. 15: Effet de la température sur les courbes de polarisation de l'acier en milieu H_2SO_4 0,5M en présence du DPTU $4 \times 10^{-4} M$

L'examen de ces courbes montre que :

- L'augmentation de la température dans l'intervalle de température étudié provoque un accroissement des densités de courant dans le milieu H_2SO_4 0,5M en absence et en présence de l'inhibiteur.

- Les courbes de polarisation cathodique se présentent sous formes de droites de Tafel montrant que la réduction des ions H^+ à la surface de l'acier se fait selon un mécanisme d'activation pur dans tout le domaine de température exploré.

- Le potentiel de corrosion de l'acier, E_{corr} se déplace légèrement vers les valeurs positives lorsque la température augmente.

Les valeurs de la densité de courant I_{corr} , du potentiel de corrosion E_{corr} , issues des courbes de polarisation, ainsi que les valeurs de l'efficacité inhibitrice de la DAPPTU et de la DPTU en fonction de la température sont regroupées dans le Tableau III.4.

L'analyse des résultats de ce tableau montre que l'efficacité inhibitrice augmente avec la température du milieu agressif. Cette augmentation, quoique faible, peut être expliquée par l'augmentation de la densité électronique autour des centres d'adsorption en fonction de la température [58]. Ivanov considère que l'augmentation de l'efficacité inhibitrice avec la température comme le changement dans la nature du mode d'adsorption: l'inhibiteur est physisorbé à basse température, alors que la chimisorption est favorisée à haute température [59].

Dans le but de déterminer l'énergie d'activation apparente du processus de corrosion, nous avons tracé la variation du logarithme de la densité de courant en fonction de l'inverse de la température absolue (figure III. 16). D'après cette figure, nous remarquons qu'en absence et en présence de DAPPTU et de DPTU, les courbes $\ln I_{corr} = f(1/T)$ donnent des droites indiquant que la loi d'Arrhenius est respectée.

Tableau III. 4: Effet de la température sur l'efficacité inhibitrice et les paramètres électrochimiques en milieu H₂SO₄ 0,5M en présence de 4 x 10⁻⁴M de DAPPTU et de DPTU

Temp. / K	-E_{corr} / mV	I_{corr} / mA cm ⁻²	b_c	EI_I / %
H₂SO₄				
303	497	1,93	150	-
313	495	3,16	142	-
323	489	6,45	138	-
333	480	8.71	154	-
DAPPTU				
303	483	0,066	119	96,6
313	480	0,100	118	96,8
323	472	0,144	115	97,7
333	475	0,190	110	97,8
DPTU				
303	468	0,261	124	86,5
313	474	0,415	118	86,9
323	466	0,720	115	88,8
333	453	0,950	120	89,1

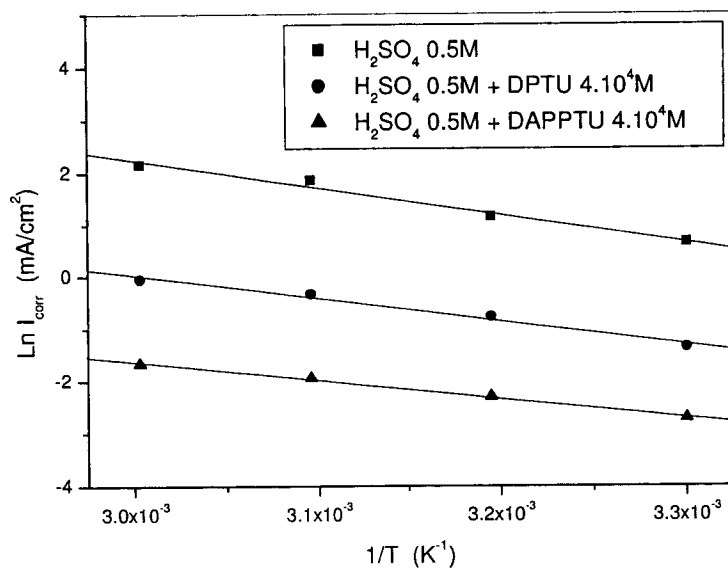


Fig. III. 16: Variation LnI_{corr} en fonction de l'inverse de la température absolue du milieu corrosif en absence et en présence des inhibiteurs

A partir des pentes de ces droites et selon l'équation d'Arrhenius (III.9), nous avons pu calculer les valeurs des énergies d'activation apparentes (E_a), qui sont données dans le tableau III. 5.

Tableau III. 5: Valeurs de E_a de la corrosion de l'acier dans H_2SO_4 0,5M sans et avec ajout des inhibiteurs

Echantillon	E_a (kJ mol ⁻¹)
H_2SO_4 0,5M	43,98
DAPPTU	29,72
DPTU	36,42

Au vu des résultats de ce tableau, nous constatons que les énergies d'activation en présence des deux inhibiteurs sont inférieures à celle correspondante à H_2SO_4 seul. Cette diminution de l'énergie d'activation peut être attribuée à la

chimisorption de ces inhibiteurs sur la surface de l'acier [60, 61]. Riggs et Hurd ont attribué la diminution de E_a à un déplacement de la réaction de corrosion de la partie non couverte à la partie couverte de la surface métallique [62]. Schmid et Hung ont suggéré que, avec l'augmentation de la température, les molécules de l'inhibiteur stoppent les réactions partielles anodiques et cathodiques sur la surface métallique, et une réaction parallèle aura lieu sur la partie couverte, mais la vitesse de cette dernière est sensiblement moins rapide que sur la partie non couverte de la surface du métal [63]. Egalement, nous observons que la valeur de E_a obtenue dans le cas de la DPTU est supérieure à celle obtenue avec la DAPPTU. Ceci confirme la meilleure efficacité inhibitrice de DAPPTU précédemment trouvée.

III. 7. Conclusion

L'étude gravimétrique et électrochimique de l'inhibition de corrosion de l'acier XC38 en milieu H_2SO_4 0,5M par la DAPPTU et la DPTU ont été réalisées. Les conclusions suivantes peuvent être tirées :

- La DAPPTU est plus efficace que la DPTU. La valeur de l'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration des composés testés et atteint l'ordre de 98 % à $1,6 \times 10^{-3}M$ pour la DAPPTU et de 84 % à $4 \times 10^{-4}M$ pour la DPTU.
- Les valeurs de l'efficacité inhibitrice estimées par les méthodes gravimétriques et électrochimiques sont en bon accord.
- Les deux inhibiteurs s'adsorbent à la surface de l'acier selon l'isotherme de Langmuir.
- La température affecte légèrement l'efficacité inhibitrice des deux composés.
- L'analyse des courbes de polarisation montre que les deux inhibiteurs testés peuvent être classés comme des inhibiteurs mixtes en milieu H_2SO_4 0,5M, avec une prédominance anodique.

Références

- [01] L. Larabi, Y. Harek, M. Traisnel, A. Mansri, *J. Appl. Electrochem.*, **34** (2004) 833.
[02] Y. Harek, L. Larabi, *Kem. Ind.*, **53** (2004) 55.
[03] L. Larabi, Y. Harek, *Port. Electrochim. acta*, **22** (2004) 227.
[04] O. Benali, L. Larabi, B. Tabti, Y. Harek, *Anti-Corros. Meth. and Mat.*, **52** (2005) 222.

- [29] F. Bentis, M. Lagrenée, B. Mehdi, B. Mernari, M. Traisnel, H. Vezin, *Corrosion*, **58**, 399 (2002).
- [30] F. Mansfeld, *Corrosion*, **36**, 301 (1981).
- [31] K.F. Khaled, *Electrochim. Acta*, **48**, 2493 (2003).
- [32] M.S. Morad, *Corros. Sci.*, **42**, 1307 (2000).
- [33] Z. Stoynov, *Electrochim. Acta*, **35**, 1493 (1990).
- [34] J.R. Macdonald, *J. Electroanal. Chem.* **223**, 25 (1987).
- [35] P. Zolowski, *J. Electroanal. Chem.*, **443**, 149 (1988).
- [36] D.A. López, S.N. Simison, S.R. de Sánchez, *Electrochim. Acta*, **48**, 845 (2003).
- [37] R. de Levie, *J. Electroanal. Chem.*, **261**, 1 (1989).
- [38] J.P. Diard, B. Gorrec et C. Montella, *Cinétique électrochimique*, Hermann, 1996.
- [39] S. Martinez, M. Metikoš-Hucović, *J. Appl. Electrochem.*, **33**, 1137 (2002).
- [40] H. Ma, X. Cheng, G. Li, S. Chen, Z. Quan, S. Zhao, L. Niu, *Corros. Sci.*, **42**, 1669 (2002).
- [41] T. Tsuru, S. Haruyama, *Boshoku Gijutsu (Corros. Eng.)* **27**, 573 (1978).
- [42] A.M.S. Abed, A. El-Said, *Trans. Saest*, **23**, 197 (1981).
- [43] R.F.V. Villamil, P. Corio, J.C. Rubim et S.M.L. Agostinho, *J. Electrochem.* **535**, 75 (2002)
- [44] J. Flis, T. Zakroczymski, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 2458 (1996).
- [45] F.M. Donahue, K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 886 (1965).
- [46] E. Kamis, F. Bellucci, R.M. Latanision, E.S.H. El-Ashry, *Corrosion*, **47**, 677 (1991).
- [47] M. Metikos-Hukovic, R. Babic, Z. Grubac et S. Brinic, *J. Appl. Electrochem.* **26**, 443 (1996).
- [48] R. G. Nuzzo, F. A. Dusko et D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 2358 (1987).
- [49] R. G. Nuzzo, R. R. Zegarsky et L. H. Dubois, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 733 (1987)
- [50] P. Bommersbach, C. Dumont-Almany, J.P. Millet, B. Normand, *Electrochim. Acta*, **51**, 1076 (2005).
- [51] G.K. Gomma, *Mat. Chem. Phys.*, **52**, 200 (1998).
- [52] G.K. Gomma, *Mat. Chem. Phys.*, **55**, 131 (1998).
- [53] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, M. Christov, *Corros. Sci.*, **45**, 33 (2003).
- [54] A. Chetouani, K. Medjahed, K.E. Sid-Lakhdar, *Corros. Sci.*, **46**, 2421 (2004).
- [55] A. Chetouani, B. Hammouti, A. Aounti, N. Benchat, T. Benhadda, *Prog. Org. Coat.*, **45**, 373 (2002).
- [56] A. Chetouani, B. Hammouti, T. Benhadda, M. Daoudi, *App. Surf. Sci.*, **249**, 375 (2005).

- [57] O. Radovico, Proc. 7th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, 1990, p.330.
- [58] D.D.N. Singh, R.S. Chadhary, B. Prakash, C.V. Agrawal, *Br. Corros. J.*, **14**, 235 (1979).
- [59] E.S. Ivanov, *Inhibitors for Metal Corrosion in Acid Media, Metallurgy*, Moscow (1986).
- [60] T. Szauer, A. Brand, *Electrochim. Acta*, **26**, 1219 (1981)
- [61] S. Sankarapapavinasam, F. Pushpanaden, M. Ahmed, *Corros. Sci.*, **32**, 193 (1991).
- [62] L.O. Riggs, T.J. Hurd, *Corrosion*, **23**, 252 (1976).
- [63] G.M. Schmid, H.J. Huang, *Corros. Sci.*, **20**, 1041 (1980).

CHAPITRE IV

**ETUDE DE L'EFFET D'INHIBITION DE LA DIPHENYL-
UREE ET DE LA N-(4-DIETHYLAMINOPHENYL)-N'-
PHENYLUREE VIS-A-VIS DE LA CORROSION
DE L'ACIER XC38 EN MILIEUX ACIDES**

**CHAPITRE IV: ETUDE DE L'EFFET D'INHIBITION DE LA DIPHENYL-
UREE ET DE LA N-(4-DIETHLAMINOPHENYL)-N'-PHENYLUREE
VIS-A-VIS DE LA CORROSION DE L'ACIER XC38 EN MILIEUX ACIDES**

Dans les milieux acides, les inhibiteurs de corrosion les plus fréquemment utilisés sont des molécules de type organique. Ces inhibiteurs peuvent être divisés en trois grandes classes, parmi lesquelles on trouve les inhibiteurs d'adsorption [1], qui sont habituellement des molécules contenant des fonctions polaires tels que l'azote, le soufre et /ou l'oxygène dans les systèmes conjugués [2-6]. De telles substances adhèrent à la surface du métal et retardent de ce fait sa dissolution en vertu de l'adsorption avec le groupement polaire agissant en tant que centre de réaction pour le processus d'adsorption [4-9]. Le mode d'adsorption dépend de la composition et de la nature du métal, du milieu agressif et sa température ainsi que de la structure moléculaire de l'inhibiteur et de sa concentration [8-11]. Les inhibiteurs contenant du soufre tels que les sulfoxides, les thiourées,..etc. sont efficaces dans l'acide sulfurique [12-20], tandis que ceux contenant l'azote tels que les hétérocycles azotés [21-25], les aminoacides [26], et les produits de condensation des amines (aniline, toluidine ...etc.) avec les aldéhydes [27-30] et les cétones [31] sont efficaces en milieux chlorhydriques.

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à l'étude du comportement de l'acier XC38 et à la détermination de l'efficacité inhibitrice de deux composés dérivés de l'urée en l'occurrence la diphenylurée (DPU) et la N-(4-diethylaminophényl)-N'-phénylurée (DAPPU) en milieux HCl 1M et H₂SO₄ 0,5M, puis, nous avons calculé et commenté certaines valeurs thermodynamiques du processus d'adsorption à partir des isothermes d'adsorption. Les effets de la température ainsi que l'influence de la nature de l'acide sur la corrosion de l'acier ont été également étudiés. Nous avons utilisé, pour y parvenir, la méthode gravimétrique basée sur la mesure de perte de masse et les méthodes

électrochimiques quasi-stationnaires (polarisation linéaire et potentiodynamique) et transitoires (spectroscopie d'impédance électrochimique).

IV. 1. Conditions expérimentales

Les mêmes procédures et techniques que celles décrites dans le chapitre précédent (chapitre III) ont été adoptées pour réaliser cette étude.

– La synthèse des inhibiteurs est faite selon la procédure précédemment décrite [32, 33]. La figure IV. 1 représente les structures moléculaires de la diphenylurée (DPU) et de la N-(4-diéthylaminophényl)-N'-phenylurée (DAPPU).

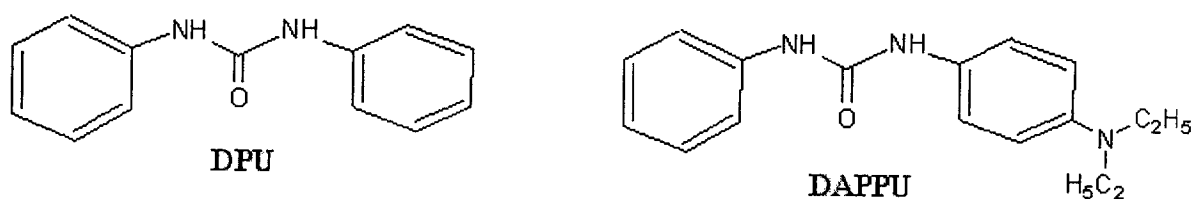


Fig. IV. 1: Structures moléculaires de la diphenylurée (DPU) et la N-(4-diéthylaminophényl)-N'-phenylurée (DAPPU)

La pureté de ces composés est vérifiée par analyse centésimale (C, H, N) et par point de fusion.

Les gammes des concentrations utilisées sont : de $1 \times 10^{-5} \text{M}$ à $5 \times 10^{-4} \text{M}$ pour la DAPPU et de $5 \times 10^{-6} \text{M}$ à $1 \times 10^{-4} \text{M}$ pour la DPU.

– L'électrode de travail est un échantillon d'acier au carbone XC38 dont la composition chimique est la même que celle décrite dans le chapitre III. La préparation de l'état de surface de l'électrode comporte une abrasion mécanique successive à l'aide de papiers au carbure de silicium de granulométrie décroissante

allant jusqu'à 1200, suivie d'un rinçage à l'eau bidistillée, d'un dégraissage avec l'éthanol et d'un séchage à l'air chaud.

– Les solutions corrosives sont des solutions de HCl 1M et de H₂SO₄ 0,5M, préparées à partir des solutions d'acides commerciales à 37% (HCl) et à 98% (H₂SO₄) de marque PROLABO en utilisant de l'eau bidistillée.

IV. 2. Résultats et discussions

Cette étude a montré que l'effet de la concentration et la température sur le comportement des deux inhibiteurs dans les milieux HCl 1M et de H₂SO₄ 0,5M est similaire. on présente, ici, que les résultats obtenus dans le milieu HCl 1M .

IV. 2. 1. Mesures gravimétriques

IV. 2. 1. 1. Influence de la concentration d'inhibiteur.

L'étude de l'effet d'inhibition de DAPPU et de DPU vis-à-vis de la corrosion de l'acier XC38 en milieu HCl 1M par gravimétrie a été effectuée pour une durée d'immersion d'une heure à 30°C pour différentes concentrations en inhibiteurs.

La mesure de perte de masse permet d'évaluer la vitesse de corrosion W_{corr} qui dépend du temps d'immersion de l'échantillon dans la solution corrosive par l'expression suivante:

$$W_{corr} = \frac{\Delta m}{S t} \quad (\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}) \quad (\text{IV. 1})$$

Δm étant la perte de masse exprimée en mg, t est le temps d'immersion (en heure) et S est la surface de l'échantillon en cm².

Le tableau IV. 1 regroupe les valeurs de la vitesse de corrosion et du pourcentage de l'efficacité inhibitrice obtenues par gravimétrie pour différentes concentrations de DAPPU et DPU en milieu HCl 1M.

**CHAPITRE IV : ETUDE DE L'EFFET D'INHIBITION DE LA DIPHENYLUREE ET DE LA
N-(4-DIETHLAMINOPHENYL)-N'-PHENYLUREE
VIS-A-VIS DE LA CORROSION DE L'ACIER XC38 EN MILIEUX ACIDES**

L'efficacité inhibitrice %EI est calculée à partir de la relation suivante :

$$\%EI_w = \left(1 - \frac{W_{corr}'}{W_{corr}}\right) \times 100 \quad (IV. 2)$$

où W_{corr} est W'_{corr} sont respectivement les valeurs de la vitesse de corrosion en absence et en présence d'inhibiteur.

Tableau IV. 1: Valeurs de la vitesse de corrosion et de l'efficacité inhibitrice de la DAPPU et la DPU à différentes concentrations dans HCl 1M obtenues par gravimétrie à 30°C

Inhibiteur	Concentration / M	W / mg cm ⁻² h ⁻¹	EI _w / %
Blanc	0	0,700	-----
DAPPU	1 x 10 ⁻⁵	0,243	65,3
	5 x 10 ⁻⁵	0,135	80,7
	1 x 10 ⁻⁴	0,109	84,5
	5 x 10 ^{-4*}	0,069	90,2
DPU	5 x 10 ⁻⁶	0,483	31,0
	1 x 10 ⁻⁵	0,348	50,3
	5 x 10 ⁻⁵	0,202	71,1
	1 x 10 ^{-4*}	0,165	76,5

*: concentration de la limite de solubilité

Les résultats du tableau IV. 1 montrent que:

– La vitesse de corrosion diminue lorsque la concentration en DAPPU et en DPU augmente.

– L'efficacité inhibitrice croît avec la concentration en inhibiteur, et atteint 90,2% à 5 x 10⁻⁴M pour la DAPPU et 76,5% à la concentration de 1x10⁻⁴M pour

la DPU. Donc la DAPPU est plus efficace que la DPU car, à concentrations égales, la DAPPU offre un pourcentage d'inhibition plus élevé.

IV. 2. 1.2. Influence de la température

La température est l'un des facteurs susceptibles de modifier le comportement d'un matériau dans un milieu corrosif. Elle peut modifier l'interaction métal-inhibiteur dans un milieu donné et renseigner sur le mode d'adsorption de l'inhibiteur. Généralement, une élévation de température facilite la dissolution des composés organiques et fait augmenter la vitesse de diffusion à l'interface métal/électrolyte. Etant donné l'importance de ce paramètre, nous avons étudié l'effet de la température sur la vitesse de corrosion de l'acier XC38 en milieu HCl 1M en absence et en présence de 1×10^{-4} M de DAPPU et de DPU par des mesures gravimétriques. On a opté pour cette méthode car elle reflète le mieux le phénomène de corrosion comme il est dans les conditions réelles. Les mesures ont été effectuées dans un intervalle de température allant de 30°C à 60°C.

Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau IV. 2.

A partir de ce tableau, nous observons que l'efficacité inhibitrice augmente légèrement avec la température indiquant que les deux inhibiteurs sont stables et efficaces aux températures élevées; tout au moins dans le domaine de la température exploré. Ce résultat est expliqué par Ammar et EL-Khorafi [34] comme étant dû aux interactions spécifiques très plausibles entre la surface du fer et l'inhibiteur. Pour sa part, Ivanov [35] estime que l'augmentation de l'efficacité inhibitrice avec la température est causée essentiellement par le changement dans la nature de l'adsorption: à basse température l'inhibiteur est adsorbé physiquement tandis que la chimisorption est favorisée aux températures élevées. De leurs côté, Singh et al [36] considèrent que l'augmentation de la température produit une élévation de la densité électronique autour des centres d'adsorption, ce qui explique l'augmentation de l'efficacité inhibitrice.

**CHAPITRE IV : ETUDE DE L'EFFET D'INHIBITION DE LA DIPHENYLUREE ET DE LA
N-(4-DIETHLAMINOPHENYL)-N'-PHENYLUREE
VIS-A-VIS DE LA CORROSION DE L'ACIER XC38 EN MILIEUX ACIDES**

Tableau IV. 2: Vitesse de corrosion de l'acier XC38 dans HCl 1M en présence de DAPPU $1 \times 10^{-4} \text{M}$ et DPU $1 \times 10^{-4} \text{M}$ et l'efficacité inhibitrice $\%EI_w$ en fonction de la température

Temp. / K	W_{corr} / $\text{mg.cm}^2.\text{h}^{-1}$	EI_w / %
HCl		
303	0,700	-
313	1,850	-
323	3,700	-
333	7,100	-
DAPPU		
303	0,109	84,4
313	0,220	88,1
323	0,340	90,8
333	0,550	92,3
DPU		
303	0,165	76,4
313	0,286	84,5
323	0,510	86,2
333	0,965	86,4

Dans le but de déterminer l'énergie d'activation apparente, nous avons tracé la variation du logarithme de la vitesse de corrosion W_{corr} en fonction de l'inverse de la température absolue (figure IV. 2).

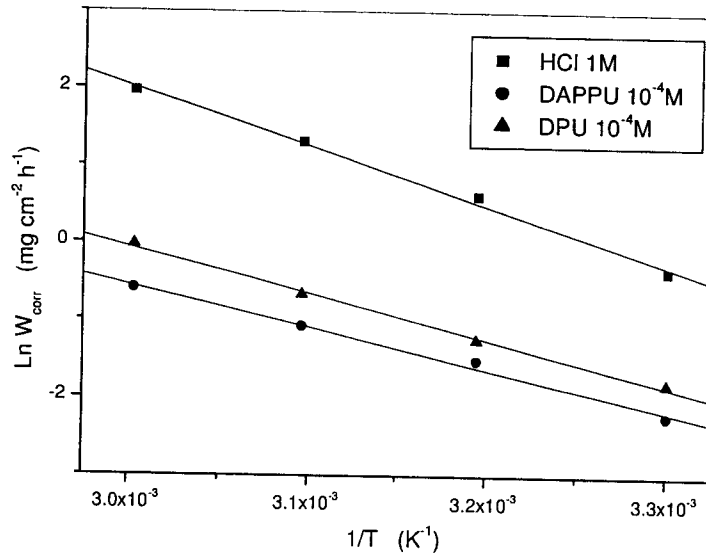


Fig. IV. 2: Effet de la température sur la vitesse de corrosion de l'acier XC38 dans HCl 1M en absence et en présence de DAPPU et de DPU à 10⁻⁴M

Cette variation du LnW_{corr} en fonction de T^{-1} donne des droites indiquant que la loi d'Arrhenius est respectée.

Nous pouvons donc calculer les énergies d'activation (E_a) à partir des relations d'Arrhenius suivantes :

$$W_{corr} = k \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right); \quad (IV. 3)$$

et

$$W'_{corr} = k' \exp\left(\frac{-E'_a}{RT}\right) \quad (IV. 4)$$

**CHAPITRE IV : ETUDE DE L'EFFET D'INHIBITION DE LA DIPHENYLUREE ET DE LA
N-(4-DIETHLAMINOPHENYL)-N'-PHENYLUREE
VIS-A-VIS DE LA CORROSION DE L'ACIER XC38 EN MILIEUX ACIDES**

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

Les valeurs des énergies d'activation sans et avec addition des inhibiteurs sont données dans le tableau IV. 3.

Tableau IV. 3: Energie d'activation de la dissolution de l'acier dans HCl 1M en absence et en présence de DAPPU et de DPU

Echantillon	E_a (kJ mol ⁻¹)
HCl 1M	64,25
DAPPU	44,47
DPU	49,22

Au vu des résultats de ce tableau nous remarquons une diminution des énergies d'activation en présence des deux inhibiteurs par rapport au blanc (HCl 1M). Ceci pourrait indiquer qu'en présence des inhibiteurs le mécanisme d'activation est attribué à la chimisorption à la surface de l'acier [37, 38]. Ainsi, les molécules des inhibiteurs étudiés pourraient, en premier lieu, être adsorbées chimiquement sur la surface de l'acier formant vraisemblablement une couche monomoléculaire, sur laquelle un composé insoluble (formation d'un complexe) est formé, protégeant ainsi le métal contre la corrosion [39].

IV. 3. Mesures électrochimiques

IV. 3. 1. Courbes de polarisation

Les figures IV. 3 et IV. 4 illustrent les courbes de polarisation de l'acier XC38 en milieu HCl 1M en absence et en présence du DAPPU et du DPU à différentes concentrations et à 30°C.

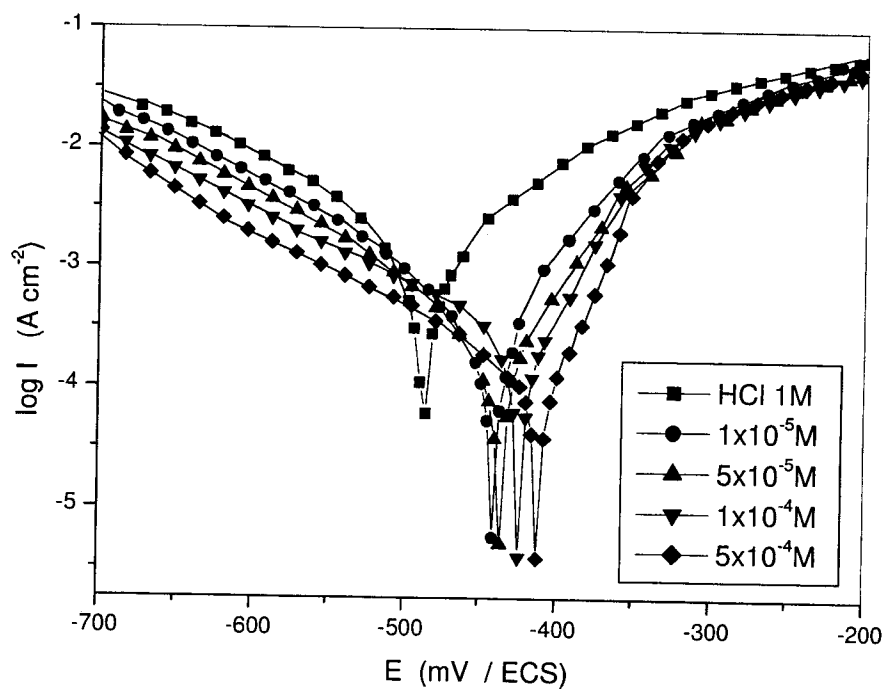


Fig. IV. 4: Courbes de polarisation de l'acier XC38 en milieu HCl 1 M sans et avec ajout du DAPPU à différentes concentrations à 30°C

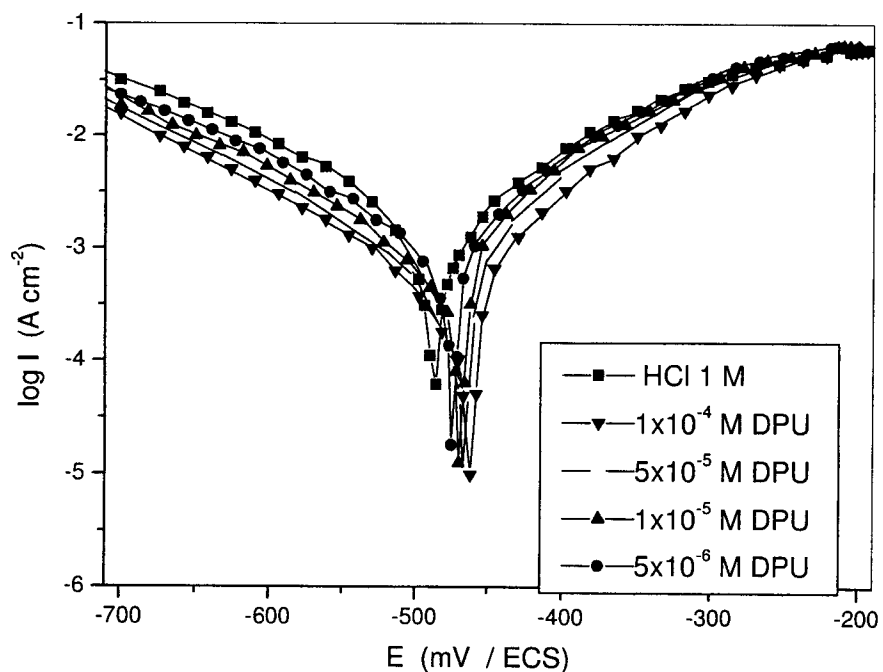


Fig. IV. 4: Courbes de polarisation de l'acier XC38 en milieu HCl 1 M sans et avec ajout de DPU à différentes concentrations et à 30°C

L'examen de ces figures indique que l'addition des composés testés (DAPPU et DPU) est traduite systématiquement par une diminution des densités de courant cathodiques et anodiques. Cette diminution s'accompagne d'un faible déplacement du potentiel de corrosion vers les valeurs anodiques dans le cas de DPU. Ce résultat met en évidence le caractère mixte de l'inhibiteur DPU. Par ailleurs, nous observons un déplacement plus important du potentiel de corrosion vers des valeurs plus positives avec l'inhibiteur DAPPU, ce qui met en évidence le caractère mixte, avec

avec une prédominance anodique de ce dernier. En plus, un phénomène de désorption est observé, à partir d'un certain potentiel, sur les courbes de polarisation en présence de la DAPPU. Ce phénomène de désorption est généralement associé à la formation d'une couche bidimensionnelle de l'inhibiteur adsorbé à la surface de l'électrode [40].

Le Tableau IV. 4 regroupe les valeurs associées aux paramètres électrochimiques relevées à partir de ces courbes ainsi que le pourcentage de l'efficacité inhibitrice de corrosion ($\%EI_I$). La valeur de $\%EI_I$ est déterminée à partir de la relation suivante:

$$\%EI_I = \left(1 - \frac{I'_{corr}}{I_{corr}}\right) \times 100 \quad (\text{IV. 5})$$

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

A la lumière des résultats présentés dans le tableau IV. 4, nous remarquons que les densités de courant de corrosion (I_{corr}) diminuent au fur et à mesure que la concentration en inhibiteur croît. Cette diminution s'effectue sans modification des pentes de Tafel, ce qui traduit l'adsorption de ces inhibiteurs avec une diminution de l'air active et sans modification du mécanisme de réduction de H^+ à la surface de l'acier, cette réduction se fait selon un mécanisme d'activation pure. On remarque également, l'augmentation de l'efficacité inhibitrice ($\%EI_I$) avec l'accroissement de la concentration des deux inhibiteurs et atteint 92,4% à $5 \times 10^{-4}M$ dans le cas de la

**CHAPITRE IV : ETUDE DE L'EFFET D'INHIBITION DE LA DIPHENYLUREE ET DE LA
N-(4-DIETHLAMINOPHENYL)-N'-PHENYLUREE
VIS-A-VIS DE LA CORROSION DE L'ACIER XC38 EN MILIEUX ACIDES**

DAPPU et 75,2% à 10^{-4} M pour la DPU, on note que cette dernière concentration représente la limite de solubilité de DPU dans le milieu corrosif HCl 1M. On note aussi que, pour des concentrations égales, l'efficacité inhibitrice de la DAPPU est plus grande que celle de la DPU.

Tableau IV. 4: Efficacité inhibitrice et paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de polarisation de l'acier XC38 dans HCl 1M sans et avec addition de DAPPU et DPU à différentes concentrations

Inhibiteur	Conc. / M	- E _{corr} / mV/ SCE	I _{corr} / mA cm ⁻²	b _c / mV dec ⁻¹	EI _I / %
HCl	0	487	1,82	138	-
DAPPU	1×10^{-5}	442	0,556	137	69,5
	5×10^{-5}	436	0,311	141	82,9
	1×10^{-4}	425	0,243	140	86,6
	5×10^{-4} *	415	0,139	143	92,4
DPU	5×10^{-6}	475	1,302	129	28,5
	1×10^{-5}	470	0,921	135	49,4
	5×10^{-5}	467	0,537	130	70,5
	1×10^{-4} *	462	0,451	139	75,2

* limite de solubilité dans HCl 1M

IV. 3. 2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Afin de compléter les résultats obtenus par les méthodes gravimétriques et potentiodynamique, une étude par spectroscopie d'impédance électrochimique a été réalisée. Cette technique est particulièrement adaptée à la détermination du mode d'action des inhibiteurs et à l'évaluation des caractéristiques diélectriques du film formé à la surface de l'électrode. Elle permet également d'explicitier les processus chimiques ou électrochimiques se développant à travers les films formés. Dans cette étude, les diagrammes d'impédance sont essentiellement exploités pour l'estimation des valeurs de la résistance de transfert de charge (R_t) et de la capacité de la double couche (C_{dc}). Les valeurs de R_t , de C_{dc} et de l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier sont calculées à partir des mêmes relations déjà décrites dans le chapitre précédant.

Les diagrammes d'impédance, en représentation de Nyquist, obtenus au potentiel de corrosion de l'acier immergé dans la solution de HCl 1M en absence et en présence de DAPPU et de DPU à différentes concentrations sont illustrés sur les figures IV. 5 et IV. 6. Ces tracés mettent en évidence une seule boucle capacitive à haute fréquence qui augmente de taille en fonction de la concentration de l'inhibiteur. Cette boucle est une caractéristique d'un processus de transfert de charge. Nous remarquons que ces boucles ne sont pas centrées sur l'axe des réels, ce qui caractérise l'hétérogénéité et l'irrégularité de la surface des échantillons [41-43].

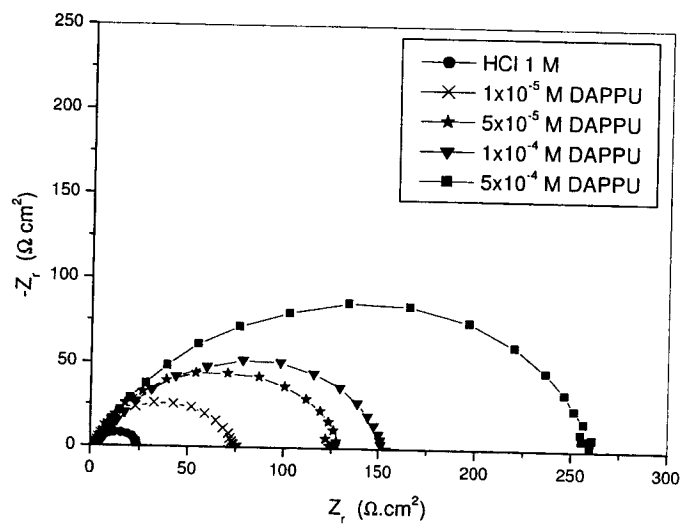


Fig.IV. 5: Diagrammes d'impédance dans le plan de Nyquist de l'acier XC38 dans HCl 1M sans et avec addition du DAPPU à différentes concentrations et à 30°C

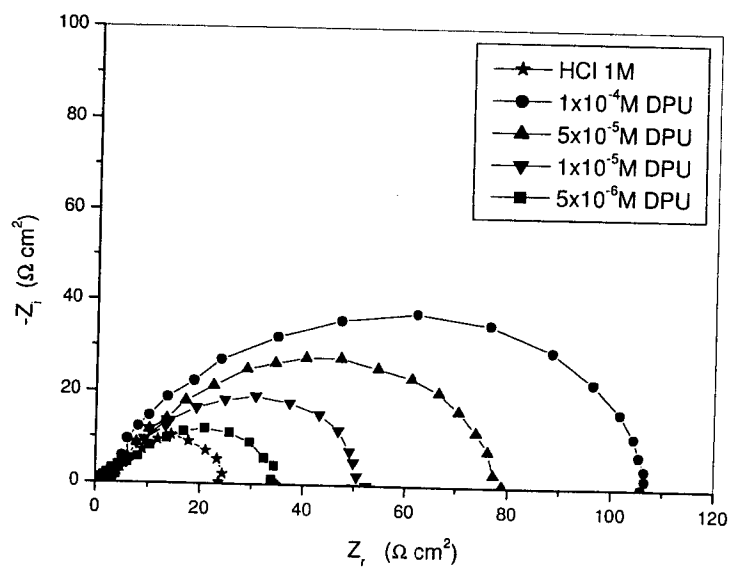


Fig. IV. 6: Diagrammes d'impédance dans le plan de Nyquist de l'acier XC38 dans HCl 1M sans et avec addition du DPU à différentes concentrations et à 30°C

Pour accéder à la résistance de transfert de charge (R_t), aux valeurs de Q et de n et donc à la capacité de la double couche (C_{dc}) nous avons utilisé le logiciel de simulation électrique Zview 2.8. Le modèle du circuit électrique équivalent présenté sur le schéma IV.1 a été employé pour ajuster les diagrammes expérimentaux. On remarque ici, que le modèle employé reproduit les courbes expérimentales de façon très satisfaisante.

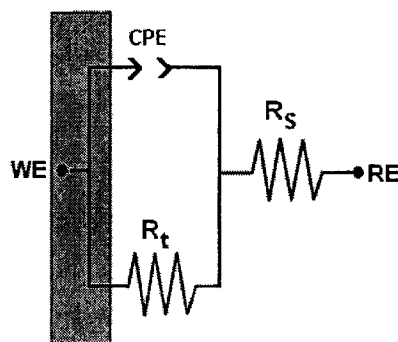


Schéma-IV.1: Circuit électrique équivalent proposé pour l'interface métal / électrolyte lors de l'adsorption de l'inhibiteur

Les paramètres relatifs aux mesures des impédances électrochimiques de l'acier XC38 en milieu HCl 1M en absence et en présence des inhibiteurs sont donnés dans le tableau IV. 5.

D'après les résultats de ce tableau, nous pouvons dégager les remarques suivantes:

- Les valeurs de la résistance de transfert de charge (R_t) augmentent avec l'augmentation de la concentration en DAPPU et DPU. L'efficacité inhibitrice de ces deux inhibiteurs évolue de la même façon que la résistance de transfert de

**CHAPITRE IV : ETUDE DE L'EFFET D'INHIBITION DE LA DIPHENYLUREE ET DE LA
N-(4-DIETHLAMINOPHENYL)-N'-PHENYLUREE
VIS-A-VIS DE LA CORROSION DE L'ACIER XC38 EN MILIEUX ACIDES**

charges (R_t) et atteint 91,3% à 5×10^{-4} M dans le cas de DAPPU, ce dernier inhibiteur est plus efficace que le DPU.

- Avec l'addition de DAPPU et DPU, la capacité de la double couche (C_{dl}) diminue. Cette diminution est due à l'adsorption de l'inhibiteur à la surface de l'acier qui a pour effet de réduire la surface active de l'électrode [44-46]. Ces résultats rejoignent ceux obtenus par les méthodes gravimétriques et potentiodynamiques.

Tableau IV. 5: Efficacité inhibitrice et paramètres relatifs aux mesures d'impédance électrochimique de l'acier XC38 en milieu HCl 1M sans et avec ajout de DAPPU et DPU

Inhibiteur	Conc. / M	R_t / $\Omega \text{ cm}^2$	$Q \times 10^{-4}$ / $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^n$	n	C_{dl} / $\mu\text{F cm}^{-2}$	EI_{Rt} / %
1M HCl	0	23	10,58	0,85	542	-
DAPPU	1×10^{-5}	070	03,70	0,83	178	67,1
	5×10^{-5}	125	02,54	0,80	107	81,6
	1×10^{-4}	153	04,66	0,73	126	85,0
	5×10^{-4}	265	02,53	0,73	095	91,3
DPU	5×10^{-6}	033	04,25	0,84	189	30,0
	1×10^{-5}	047	03,57	0,79	120	51,1
	5×10^{-5}	076	03,25	0,77	107	69,7
	1×10^{-4}	101	02.45	0,78	86	77,2

IV. 4. Isotherme d'adsorption

Des informations de base concernant la nature des interactions entre les molécules de l'inhibiteur et la surface du métal peuvent être fournies par les isothermes d'adsorption. En partant des hypothèses suivantes:

- chaque molécule de l'inhibiteur est adsorbée sur un site actif de l'adsorbant;
- chaque site n'adsorbe qu'une seule molécule;
- il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

La vitesse nette de sorption est une fonction de temps et s'annule au moment où l'équilibre dynamique (vitesses d'adsorption et de désorption sont identiques) est atteint. Si on considère l'adsorption et la désorption comme des processus cinétiques élémentaires, l'évolution du taux de recouvrement θ est donnée, selon le modèle de Langmuir, par l'expression suivante:

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{k} + C \quad (\text{IV. 6})$$

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

Le taux de recouvrement (θ) est déterminé par le rapport $\frac{\%EI}{100}$.

Si l'on suppose que l'adsorption est un processus activé, où la molécule doit vaincre une barrière de potentiel E_a , alors on a l'expression suivante pour la constante cinétique de désorption:

$$K = k \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (\text{IV. 7})$$

En général, l'énergie E_a est assimilée à l'enthalpie libre standard d'adsorption ΔG_{ads} , alors on a l'expression suivante :

$$K = \frac{1}{55,5} \exp\left(\frac{-\Delta G_{ads}^0}{RT}\right) \quad (\text{IV. 8})$$

La valeur 55,5 représente la concentration de l'eau en solution (mol L^{-1}) [47].

Nous traçons, en utilisant les résultats des mesures gravimétriques, sur les figures IV. 7 et IV. 8 les courbes représentant la variation du rapport $\frac{C}{\theta}$ en fonction de la concentration (C) de l'inhibiteur.

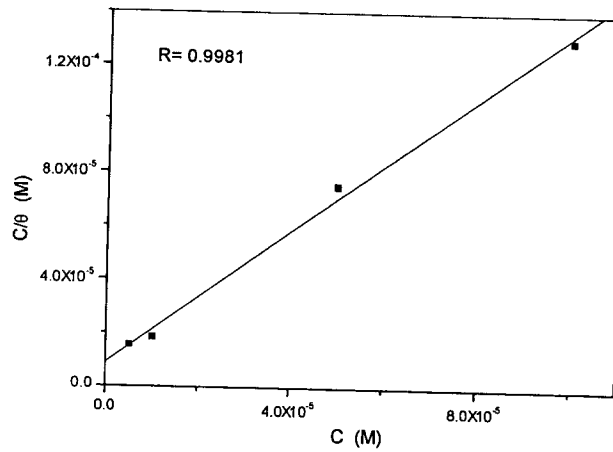


Fig. IV. 7: Modèle de l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption de la DAPPU sur la surface de l'acier XC38 dans HCl 1M à 30°C

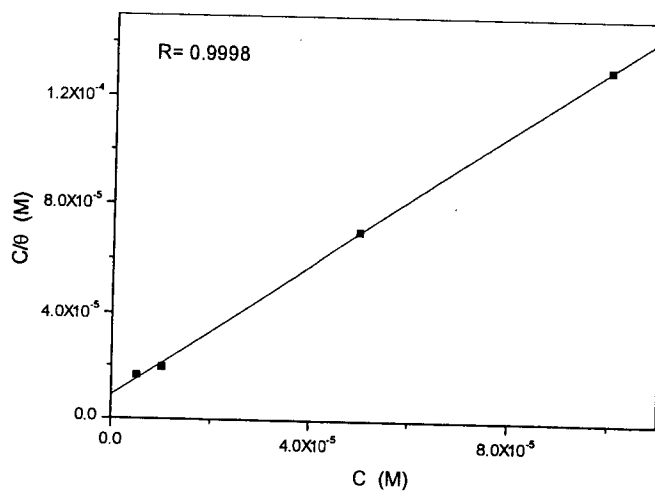


Fig. IV. 8: Modèle de l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption de la DPU sur la surface de l'acier XC38 dans HCl 1M à 30°C

Ces courbes donnent des droites indiquant que les deux inhibiteurs s'adsorbent à la surface du métal selon le modèle de Langmuir.

La pente de la droite obtenue montre une légère déviation par rapport à l'unité (valeur de la pente = 1,10), ceci peut être dû à l'existence des interactions entre les molécules adsorbées et la surface métallique qui ne sont pas prises en compte dans le modèle de Langmuir.

Les valeurs des paramètres thermodynamiques (K et ΔG_{ads}), calculées à partir des équations IV. 6 et IV. 8, sont données dans le tableau suivant :

Tableau IV. 6: Valeurs des paramètres thermodynamiques du processus d'adsorption de DAPPU et DPU à la surface de l'acier XC38 dans HCl 1M

Inhibiteur	K (L mol ⁻¹)	ΔG_{ads} (kJ mol ⁻¹)
DAPPU	$1,52 \times 10^5$	-40,17
DPU	$1,11 \times 10^5$	-39,40

Les valeurs moyennes de ΔG_{ads} , pour les deux inhibiteurs, montrent la spontanéité du processus d'adsorption. De plus, ces valeurs sont très proches de -40 kJ mol⁻¹ indiquent que les deux inhibiteurs sont chimisorbés à la surface métallique et que la DAPPU s'adsorbe mieux à la surface de l'acier. Egalement, les valeurs élevées des coefficients d'adsorption (K) suggèrent la formation d'un film chimisorbé à la surface du métal [48] et que la DAPPU est plus fortement adsorbé que la DPU. Sachant que plus l'adsorption des molécules est importante plus l'efficacité inhibitrice sera élevée. Par conséquent, le mécanisme d'inhibition de la corrosion de l'acier dans HCl 1M peut être expliqué par le phénomène d'adsorption. Nous confirmons les valeurs des efficacités inhibitrices ainsi obtenues par les trois techniques utilisées.

IV. 5. Influence de la nature de l'acide

Plusieurs paramètres «extérieurs» au système électrochimique, mais propres à la conduite des mesures paraissent susceptibles d'influencer considérablement l'efficacité inhibitrice. Parmi ces derniers, quatre principaux paramètres sont retenus :

- Le temps d'immersion ;
- la valeur réelle de la surface active ;
- la pureté des solutions;
- la nature de l'acide;

Compte tenu de l'importance de ce dernier paramètre, il nous a semblé important d'étudier l'effet de l'anion de l'acide sur le pouvoir inhibiteur de la corrosion de l'acier XC38 dans le milieu H_2SO_4 0,5M par des composés étudiés (DAPPU et DPU). Cette étude a été effectuée à l'aide des mesures gravimétriques et potentiodynamiques, dans les mêmes conditions que celles décrites précédemment. Les valeurs de la vitesse de corrosion et du pourcentage de l'efficacité inhibitrice obtenues par la perte de masse pour les différentes concentrations en DAPPU et DPU dans H_2SO_4 0,5M et dans HCl 1M sont regroupées dans le tableau IV. 7.

L'analyse des résultats de ce tableau montre, que pour les deux inhibiteurs, la vitesse de corrosion diminue tandis que le pouvoir protecteur croît avec la concentration en inhibiteur et atteint une valeur maximale de 85,2 % et 90,2 en présence de la DAPPU à $5 \times 10^{-4}M$ et de 70,5% et 76,5 avec la DPU à $10^{-4}M$, respectivement, dans H_2SO_4 0,5M et HCl 1M.

**CHAPITRE IV : ETUDE DE L'EFFET D'INHIBITION DE LA DIPHENYLUREE ET DE LA
N-(4-DIETHYLAMINOPHENYL)-N'-PHENYLUREE
VIS-A-VIS DE LA CORROSION DE L'ACIER XC38 EN MILIEUX ACIDES**

Tableau IV. 7: Valeurs de la vitesse de corrosion et de l'efficacité inhibitrice de la DAPPU et de la DPU à différentes concentrations dans H₂SO₄ 0,5M et dans HCL 1M obtenues par gravimétrie à 30°

Inhibiteur	Concentration /M	H ₂ SO ₄ 0,5M		HCl 1M	
		W /mg cm ⁻² h ⁻¹	EI _w / %	W /mg cm ⁻² h ⁻¹	EI _w / %
Blanc	0	0,860	-----	0,700	-----
DAPPU	1 x 10 ⁻⁵	0,344	60,0	0,243	65,3
	5 x 10 ⁻⁵	0,212	75,3	0,135	80,7
	1 x 10 ⁻⁴	0,168	80,5	0,109	84,5
	5 x 10 ^{-4*}	0,127	85,2	0,069	90,2
DPU	5 x 10 ⁻⁶	0,656	24,0	0,483	31,0
	1 x 10 ⁻⁵	0,477	44,5	0,348	50,3
	5 x 10 ⁻⁵	0,294	65,8	0,202	71,1
	1 x 10 ^{-4*}	0,254	70,5	0,165	76,5

* limite de solubilité

Les figures IV. 9 et IV. 10 représentent les courbes de polarisation cathodiques et anodiques respectivement en présence de DAPPU et de DPU dans H₂SO₄ 0,5M à différentes concentrations, tandis que le tableau IV. 8 résume l'efficacité inhibitrice et les paramètres électrochimiques de ces inhibiteurs pour la corrosion de l'acier XC38 dans H₂SO₄ 0,5M obtenus à partir des courbes de polarisation.

CHAPITRE IV : ETUDE DE L'EFFET D'INHIBITION DU DIPHENYLUREE ET DU N-(4-DIETHLAMINOPHENYL)-N'-PHENYLUREE VIS-A-VIS DE LA CORROSION DE L'ACIER XC38 EN MILIEU ACIDE

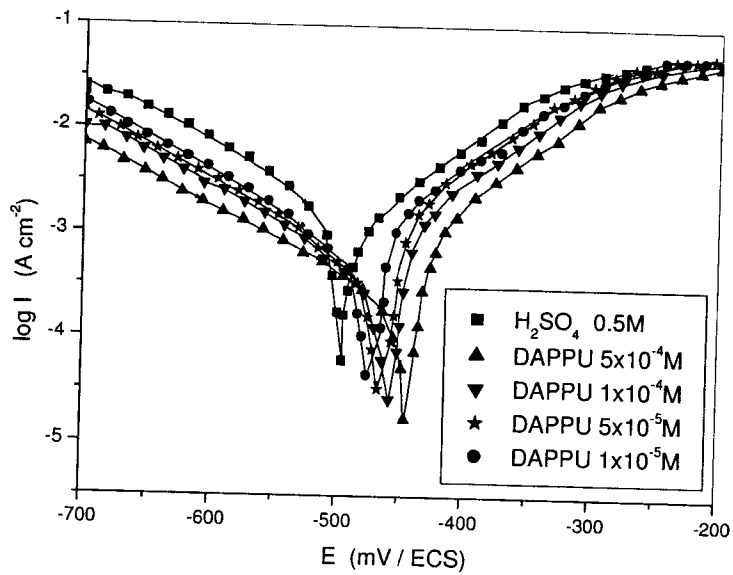


Fig. IV. 9: Courbes de polarisation de l'acier XC38 en milieu H₂SO₄ 0,5M sans et avec ajout de DAPPU à différentes concentrations et à 30°C

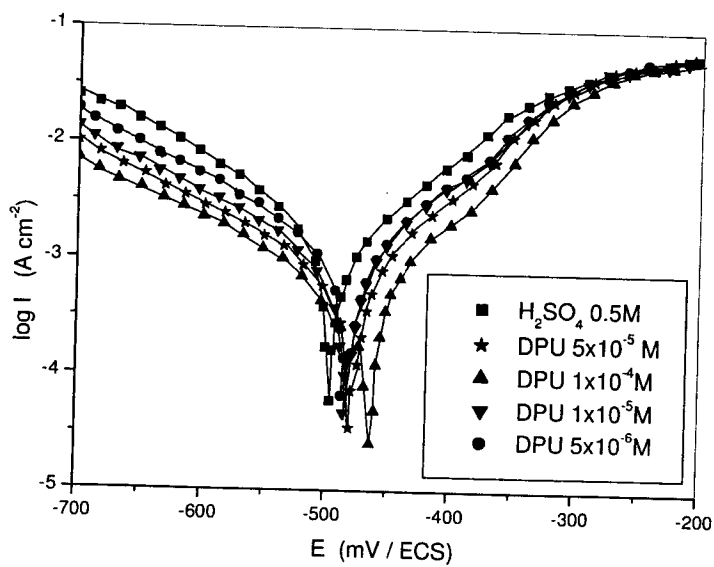


Fig.IV. 10: Courbes de polarisation de l'acier XC38 en milieu H₂SO₄ 0,5M sans et avec ajout de DPU à différentes concentrations et à 30°C

A partir des résultats du tableau IV.8 et des Fig. IV.9 et Fig. IV.10 nous pouvons faire les remarques suivantes:

- Les courbes de polarisation cathodiques 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.

- L'ajout des inhibiteurs (DAPPU et DPU) fait varier légèrement la valeur de la pente cathodique b_c . Ce résultat suggère que le mécanisme de réduction du proton n'est pratiquement pas affecté par l'addition du DAPPU et DPU.

- L'addition de la DAPPU et la DPU se traduit par une diminution des courants anodiques et cathodiques. Ce résultat montre que l'ajout de l'inhibiteur réduit la dissolution anodique du fer et retarde l'évolution de la décharge des ions H^+ . Cependant, à partir d'un potentiel (> -300) les deux inhibiteurs ne montrent aucun effet sur les courbes anodiques. Ceci suggère que l'action inhibitrice de la DAPPU et la DPU dépend du potentiel et qu'un processus de désorption apparaît aux potentiels élevés.

- L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration en inhibiteur et atteint une valeur maximale de l'ordre de 85,8% à $5 \times 10^{-4}M$ dans le cas de la DAPPU et 71,2 % avec la DPU à $10^{-4}M$.

- Le potentiel de corrosion varie peu avec l'augmentation de la concentration en inhibiteurs, confirmant ainsi le caractère mixte de l'inhibiteur avec toutefois une légère tendance anodique

**CHAPITRE IV : ETUDE DE L'EFFET D'INHIBITION DE LA DIPHENYLUREE ET DE LA
N-(4-DIETHLAMINOPHENYL)-N'-PHENYLUREE
VIS-A-VIS DE LA CORROSION DE L'ACIER XC38 EN MILIEUX ACIDES**

Tableau IV. 8: Valeurs de la vitesse de corrosion et de l'efficacité inhibitrice de DAPPU et de DPU à différentes concentrations dans H₂SO₄ 0,5M obtenues par les courbes de polarisation à 30°C

Inhibiteur	Conc. / M	- E _{corr} / mV/ SCE	I _{corr} / mA cm ⁻²	b _c / mV dec ⁻¹	EI _I / %
Blanc	0	496	1,930	150	-
DAPPU	1 x 10 ⁻⁵	476	0,737	156	61,8
	5 x 10 ⁻⁵	467	0,459	158	76,2
	1 x 10 ⁻⁴	458	0,359	162	81,4
	5 x 10 ^{-4*}	445	0,274	168	85,8
DPU	5 x 10 ⁻⁶	487	1,457	190	24,5
	1 x 10 ⁻⁵	485	1,057	188	45,2
	5 x 10 ⁻⁵	480	0,646	185	66,5
	1 x 10 ^{-4*}	463	0,554	180	71,3

* limite de solubilité

Le tableau IV. 9 résume les valeurs des efficacités inhibitrices à différentes concentrations en DAPPU et DPU obtenues dans les deux milieux corrosifs (HCl 1M et H₂SO₄ 0,5M) par mesures gravimétriques et potentiodynamiques.

**CHAPITRE IV : ETUDE DE L'EFFET D'INHIBITION DE LA DIPHENYLUREE ET DE LA
N-(4-DIETHLAMINOPHENYL)-N'-PHENYLUREE
VIS-A-VIS DE LA CORROSION DE L'ACIER XC38 EN MILIEUX ACIDES**

Tableau IV. 9: valeurs de l'efficacité inhibitrice de DAPPU et de DPU à différentes concentrations dans H₂SO₄ 0,5M et HCl 1M obtenues par gravimétrie et par courbes de polarisation à 30°C

Inhibiteur	Conc. /M	H ₂ SO ₄ 0,5M		HCl 1M	
		<i>EI_w</i> / %	<i>EI_l</i> / %	<i>EI_w</i> / %	<i>EI_l</i> / %
DAPPU	1 x 10 ⁻⁵	60,0	61,8	65,3	69,5
	5 x 10 ⁻⁵	75,3	76,2	80,7	82,9
	1 x 10 ⁻⁴	80,5	81,4	84,5	86,6
	5 x 10 ^{-4*}	85,2	85,8	90,2	92,4
DPU	5 x 10 ⁻⁶	24,0	24,5	31,0	28,5
	1 x 10 ⁻⁵	44,5	45,2	50,3	49,4
	5 x 10 ⁻⁵	65,8	66,5	71,1	70,5
	1 x 10 ^{-4*}	70,5	71,3	76,5	75,2

L'analyse des résultats de ce tableau montre que:

- Les efficacités inhibitrices obtenues par les techniques potentiodynamiques et gravimétriques sont en bon accord.
- La DAPPU présente le meilleur pouvoir inhibiteur vis-à-vis de la corrosion de l'acier étudié en milieu HCl 1M et en milieu H₂SO₄ 0,5M. En effet, l'efficacité inhibitrice est influencée par la substitution d'un atome d'hydrogène en position para du substituant phényle de la molécule DAPPU par un groupement fonctionnel donneur d'électrons (-N(C₂H₅)₂).

IV. 6. Conclusion

Nous avons examiné dans ce chapitre l'inhibition de corrosion de l'acier XC38 par deux composés organiques dérivés de l'urée à savoir la DAPPU et la DPU. De cette étude, nous pouvons faire ressortir les conclusions suivantes :

- L'efficacité inhibitrice de la DAPPU et de la DPU augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur
- Les deux inhibiteurs s'adsorbent à la surface de l'acier selon l'isotherme de Langmuir.
- L'efficacité inhibitrice de ces deux inhibiteurs augmente avec la température. A partir des valeurs des énergies d'activation il semble que les deux inhibiteurs sont adsorbés chimiquement à la surface du métal.
- L'étude comparative du pouvoir inhibiteur des deux composés montre que la DAPPU est le meilleur inhibiteur vis-à-vis de la corrosion de l'acier XC38 dans les deux milieux corrosifs HCl 1M et H₂SO₄ 0,5M. La différence entre les valeurs des efficacités inhibitrices peut être expliquée par la présence d'un groupement donneur dans la structure de la molécule DAPPU.
- Les deux inhibiteurs sont plus performants en milieu HCl 1M qu'en milieu H₂SO₄ 0,5M, ceci peut être expliqué par la forte adsorption des ions SO₄²⁻ qui entrent en compétition avec les molécules de l'inhibiteur par contre les ions Cl⁻ exercent un effet coopératif avec les molécules de l'inhibiteur en facilitant leur adsorption à la surface métallique.
- Les résultats trouvés par la méthode gravimétrique et les mesures électrochimiques sont en bon accord.

Références

- [1] D.W.Deberry, G.R.Peyton, W.S.Clark, *Corrosion*, 40 (1981) 250.
- [2] B.G.Ateya, B.E.El-Anadouli, E.M.A.El-Nizamy, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 54(1981)3157.
- [3] E.E.Obenso, *Mater. Chem. Phys.*, 71 (2002) 62.
- [4] H.Ashassi-Sorkhabi, S.A.Nabawi-Amin, *Acta Chim. Slov.*, 47 (2000) 587.
- [5] G.K.Gomma, *Mater. Chem. Phys.*, 55 (1988) 241.
- [6] O.Ikeda, F.Goto, H.Tamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 54 (1981) 3146.
- [7] C.Chakrabarty, M.M.Sigh, P.N.S.Yadov, C.V.Agrawal, *Tran. SAET.*, 18 (1983) 15.
- [8] E.E.Oguzie, C.Unaegbu, C.E.Ogukwbie, B.N.Okolue, A.I.Onuchukwu, *Mater. Chem. Phys.*, 84 (2004) 364.
- [9] E.S.Ferriera, C.Giacomelli, F.C.Giacomelli, A.Spenelli, *Mater. Chem. Phys.*, 83 (2004) 129.
- [10] G.K.Gomma, M.H.Wahdan, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 67 (1994) 85.
- [11] I.Lukuvists, E.Kalman, F.Zuchi, *Corrosion*, 57 (2001) 3.
- [12] G. Reihard, U. Rammet, 7th *European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy*, 873 (1990).
- [13] A. Frignani, M. Tasinari, 7th *European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy*, 895 (1990).
- [14] A. Frignani, M. Tasinari, G. Trabanilli, *1st European Symposium on EIS, Bombannes, CS*, 12 (1989).
- [15] A. Frignani, C. Montecelli, G. Brunoro, M. Zucchni, I. Hashi-Omar, *Br. Corros. J.*, 22 (1989) 103.
- [16] R. Agrawal, T. K. G. Namboodhiri, *Corros. Sci.*, 30 (1990) 37.
- [17] M. El Azhar, B. Mernari, M. Traisnel, F. Bentiss, M. Lagrenée, *Corros. Sci.*, 43 (2001) 2229.
- [18] X. L. Cheng, H. Y. Ma, S. H. Chen, R. Yu, X. Chen, Z. M. Yao, *Corros. Sci.*, 41 (1999) 321.
- [19] M.A. Quraishi, M.A. Wajid Khan, M. Ajmal, S. Muralidharan, S. VenkatakrishnaIyer, *Bri. Corros. J.*, 32 (1997) 72.
- [20] S. Kertit et B. Hammouti, *Appl. Surf. Sci.*, 93 (1995) 59.
- [21] F. Bentiss, M. Traisnel, M. lagrenée, *Corros. Sci.*, 42 (2000) 127.

**CHAPITRE IV : ETUDE DE L'EFFET D'INHIBITION DE LA DIPHENYLUREE ET DE LA
N-(4-DIETHLAMINOPHENYL)-N'-PHENYLUREE
VIS-A-VIS DE LA CORROSION DE L'ACIER XC38 EN MILIEUX ACIDES**

- [22] M. A. Quraishi, S. Ahmed, M. Q. Ansari, *Br. Corros. J.*, 32 (1997) 297
- [23] A.A. El-Meligi, S. Turgoose, A. A. Ismail, S. H. Sanad, *Br. Corros. J.*, 35 (2000) 75.
- [24] A. Frigani, L. Tommesani, G. Brunoro, C. Monticelli, M. Fogagnolo, *Corros. Sci.*, 41 (1999) 1205.
- [25] F. Zucchi, G. Trabanelli, M. Fonsati, *Corros. Sci.*, 38 (1996) 2019.
- [26] S. Kertit, B. Hammouti, M. Taleb, M. Brighli, *Bull. Electrochem.*, 13
- [27] V. I. Komarov, S.A. Balezin, *USSR Patent 141048. September 20th 1961 [Chem. Abs., 56, 2829g (1962)].*
- [28] V. I. Komarov, S.A. Balezin, *USSR Patent 141049. September 20th 1961 [Chem. Abs., 56, 9830c (1962)].*
- [29] N. G. Klyuchnikov, G.L. Nemchaninova, *Uch. Zap, Mosk. Gos. Pedagog. Inst.*, 67, 340, (1971) [Chem. Abs., 77, 28103z (1972)].
- [30] G.L. Nemchaninova, N. G. Klyuchnikov, *Inhibitory Korroz. Met.*, 117 (1972) [Chem. Abs., 84, 48408a (1976)].
- [31] R.H. Scott, H.B. Lockhart, (Celanese Corp., USA), U. S. Patent 3, 770, 377. November 6th 1973, [Chem. Abs., 80, 99352 (1974)].
- [34] I. A. Ammar, F. M. El Khorafi, *Werkstoffe und Korrosion*, 24, 702 (1973).
- [35] E. S. Ivanov, *Inhibitors for Metal corrosion in Acid Media*, Metallurgy, Moscow, 1986
- [36] D.D.N.Singh, R.S.Chadhary, B.Prakash et C.V.Agrawal, *Br. Corros.J.*, 14 (1979) 235.
- [37] T.Szauer, A.Brand, *Electrochim. Acta* 26 (1981) 1219.
- [38] S.Sankarapavinasam, F. Pushpanaden, M..Ahmed, *Corros. Sci.* 32 (1991) 193.
- [39] S. Li, S. Chem, S. Lei, H. Ma, R. Yu, D. Liu, *Corros. Sci.*, 41 (1999) 1273.
- [40] W. J. Lorentz, F. Mensfeld, *Corros. Sci.*, 31 (1986) 467.
- [41] K.Juntter, *Electrochim.Acta*, 35 (1990) 1501.
- [42] W.Scheider, *J. Phys.Chem.*, 79 (1974) 127.
- [43] M.Schweickert, W.J.Lorenz et H.Fiedburg, *J. Electrochem. Soc.*, 127 (1980) 1693.
- [44] G.Schmitt et K.Bedbur, in Proceeding of the 9th International Congress on Metallic

***CHAPITRE IV : ETUDE DE L'EFFET D'INHIBITION DE LA DIPHENYLUREE ET DE LA
N-(4-DIETHLAMINOPHENYL)-N'-PHENYLUREE
VIS-A-VIS DE LA CORROSION DE L'ACIER XC38 EN MILIEUX ACIDES***

Corrosion, Toronto, Canada, 1984, P.112.

- [45] M.Bartos et N.Hackerman, *J.Electrochem.Soc.*, 139 (1992) 3428.
- [46] A.Friganie, M.Tassinari, L.Meszaros et G.Trabenelli, *Corros.Sci.*, 32 (1991) 903.
- [47] J.Flis, T. Zakroczymski, *J. Electrochem. Soc.*, 143 (1996) 2458.
- [48] R.F.V. Villamil, P. Corio, J.C. Rubin, S.M.L. Agostinho, *J. Electroanal. Che.*, 535
(2002) 75.
- [49] J.O'.M. Bockris, B. Yang, *J. Electrochem. Soc.*, 135 (1991) 2237.
- [50] T.Murakawa, N. Hackerman, *Corros. Sci.*, 4 (1964) 387.

CHAPITRE V

**CORRELATON EFFICACITE INHIBITRICE- STRUCTURE
MOLECULAIRE ET INDICES CHIMIQUES QUANTIQUES**

CHAPITRE V: CORRELATON EFFICACITE INHIBITRICE- STRUCTURE MOLECULAIRE ET INDICES CHIMIQUES QUANTIQUES

La chimie théorique et en particulier les calculs de chimie quantique, utilisés récemment dans le domaine de la corrosion, ont prouvé leur efficacité dans l'étude des mécanismes d'inhibition de la corrosion par les composés organiques [1-8].

Le présent travail a pour objectif d'étudier les structures moléculaires et électroniques de quelques dérivés de l'urée et de la thiourée (figure V. 1) afin de déterminer la relation entre la structure moléculaire de ces composés et leur efficacité inhibitrice (%EI).

A cet effet, les indices quantiques à savoir les énergies des orbitales moléculaires HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), le gap ($\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$), l'électronégativité absolue (χ), la dureté absolue (η), la mollesse (σ) et les densités de charges de Mulliken ainsi que la fraction d'électrons transférés (ΔN) de la molécule d'inhibiteur à l'atome du métal ont été calculés et corrélés avec l'efficacité inhibitrice %EI.

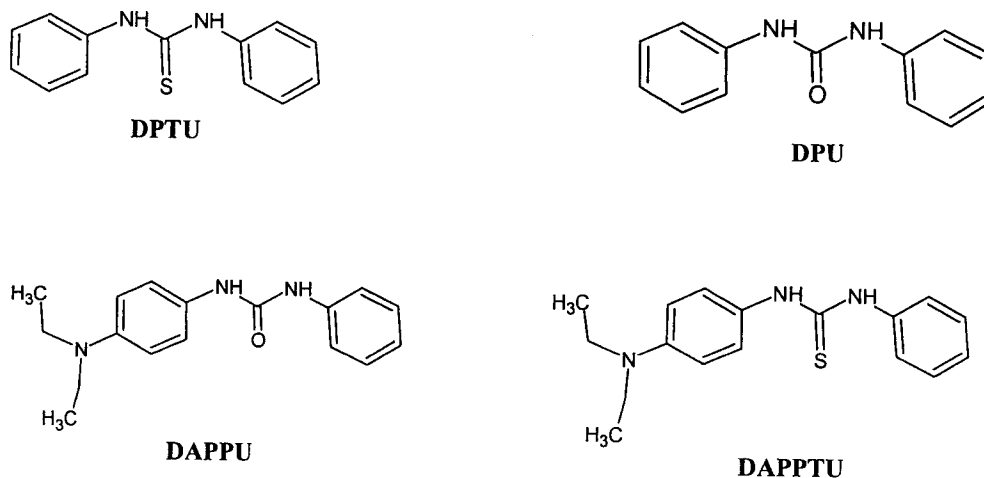


Fig. V. 1: Structures moléculaires des inhibiteurs étudiés

Les calculs ont été réalisés à l'aide du logiciel GAUSSIAN 03W, la géométrie des molécules étudiées a été optimisée en utilisant la méthode DFT au niveau B3LYP (Becke-3-paramètres-Lee-Yang-Parr) avec la base 6-31G(d, p).

V. 1. Les énergies des orbitales moléculaires HOMO et LUMO

Le chimiste japonais Kenichi Fukui a été le premier à mettre en évidence le rôle des orbitales frontières HOMO et LUMO dans les mécanismes réactionnels en chimie [9]. Une bonne corrélation entre la vitesse de corrosion et l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée, E_{HOMO} , qui est souvent associée au pouvoir donneur d'électrons d'une molécule a été rapportée. Une revue de la littérature montre que l'adsorption à la surface du métal est due à des interactions donneur-accepteur entre les électrons π de la molécule d'inhibiteur et les orbitales d-vacantes des atomes superficiels du métal [10]. Une molécule qui a une grande E_{HOMO} jouera le rôle du donneur d'électrons à un accepteur approprié qui a une faible E_{LUMO} où les orbitales moléculaires sont vides. Des valeurs élevées de E_{HOMO} facilitent ainsi l'adsorption de l'inhibiteur à la surface métallique et donc augmentent l'efficacité inhibitrice en influençant le processus de transfert électronique à travers la couche adsorbée. Des relations similaires ont été retrouvées entre la vitesse de corrosion et l'énergie du bande (le gap), ΔE , ($\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$) [11-13]. L'énergie de l'orbitale moléculaire la plus basse inoccupée (E_{LUMO}) d'une molécule est associée à son pouvoir accepteur d'électrons: plus cette énergie est faible plus la probabilité d'accepter des électrons par la molécule est grande. Par conséquent, plus la différence d'énergie, entre les orbitales frontières du donneur et de l'accepteur, est faible plus l'efficacité inhibitrice sera élevée (l'énergie nécessaire pour enlever un électron de la dernière couche occupée étant faible) [14,15].

Les indices chimiques quantiques tels que: E_{HOMO} , E_{LUMO} et ΔE ont été calculés pour chacun des inhibiteurs et sont regroupés dans le tableau V. 1.

Tableau V. 1: E_{tot} , E_{HOMO} , E_{LUMO} , le gap (ΔE) et % EI obtenue par gravimétrie à 30°C en milieu H_2SO_4 0,5M en présence de $10^{-4}M$ en inhibiteur

Inhibiteur	E_{tot} (eV)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE (eV)	% EI
DPU	-687,3851	-5,7622	-0,5251	5,2371	76,5
DAPPU	-899,9891	-4,7191	-0,3941	4,3250	84,5
DPTU	-1010,3352	-5,5992	-1,0815	4,5177	78,4
DAPPTU	-1222,9406	-4,9034	-0,8435	4,0599	93,0

A partir de ce tableau les remarques suivantes peuvent être formulées:

- Les valeurs de E_{HOMO} sont voisines (un écart inférieur à l'unité); ces inhibiteurs ont donc des pouvoirs donneurs d'électrons similaires.

Les valeurs de E_{HOMO} évoluent, dans une même famille, dans le sens: DAPPTU > DPTU et DAPPU > DPU.

- L'énergie du band (le gap), ΔE , qui est une fonction de la réactivité, est corrélée à l'efficacité inhibitrice pour les quatre inhibiteurs: Lorsque ΔE diminue, la réactivité de l'inhibiteur vis-à-vis de la surface du fer augmente [16–19]. Les valeurs de ΔE montrent la relation: DAPPTU < DAPPU < DPTU < DPU. La molécule DAPPTU a la plus faible valeur de ΔE , 4,0599 eV, ce qui facilite son adsorption à la surface métallique et augmente donc son efficacité inhibitrice %EI.

Ainsi la substitution du groupement carbonyle (C=O) dans les dérivés de l'urée DPU et DAPPU par le groupement thiocarbamoyle (C=S) a entraîné un transfert du centre de chélation de chaque paire d'atomes d'azote aux atomes de soufre dans le groupement thiocarbamoyle des molécules de la thiourée, diminuant ainsi l'énergie du bande ΔE . La substitution du groupement (C=O) par le groupement (C=S) fournit une explication valable à l'augmentation observée de l'efficacité inhibitrice. Le groupement thiocarbamoyle joue donc un rôle important

dans le sens où il forme, par chimisorption, des liaisons covalentes de coordination et/ou des liaisons donneur-accepteur avec la surface du métal.

V. 2. Les charges de Mulliken et les orbitales moléculaires HOMO et LUMO

Afin de déterminer les sites actifs de la molécule inhibitrice, la charge atomique naturelle et la distribution des orbitales moléculaires frontières ont été évaluées. Les structures moléculaires optimisées ainsi que la répartition de la densité *HOMO* et *LUMO* des inhibiteurs étudiés sont représentées, respectivement dans les figures V. 2 et V.3. Les charges de Mulliken des hétéroatomes ont été calculées et sont listées dans le tableau V. 2. L'examen de ce tableau montre que tous les hétéroatomes ont des charges négatives avec une densité électronique élevée. Ces atomes se comportent donc comme des centres nucléophiles lorsqu'ils interagissent avec la surface du fer [20]. Toutefois, l'analyse des orbitales moléculaires frontières (figure V. 3) montre que pour les composés DPTU et DAPPTU, l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO) est celle de l'atome de soufre, cet atome représente donc le site actif le plus favorable pour une attaque nucléophile. D'autre part, pour les composés DPU et DAPPU, l'orbitale HOMO est localisée essentiellement autour du cycle benzénique et sur les atomes d'azote, ce sont donc les centres actifs par lesquels la molécule d'inhibiteur va interagir avec la surface du métal (figures V.2 et V.3).

Tableau V. 2: Densités de charges de Mulliken des molécules d'inhibiteurs

	DPU	DAPPU	DPTU	DAPPTU
N(10)	-	-	-0,589	-
N(12)	-0,643	-0,646	-0,610	-0,592
N(14)	-0,654	-0,657	-	-
N(25)	-	-0,501	-	-
N(26)	-	-	-	-0,502
O(27)	-0,521	-	-	-
O(42)	-	-0,527	-	-
S(14)	-	-	-	-0,303
S(26)	-	-	-0,287	-

V. 3. Le moment dipolaire (μ)

Le moment dipolaire (μ) est un indicateur de la distribution électronique dans une molécule et constitue une des propriétés utilisées pour discuter et rationaliser une structure moléculaire [20]. Les faibles valeurs du moment dipolaire favorisent l'accumulation des molécules d'inhibiteurs à la surface du métal [21, 22].

Bien que la littérature ne rapporte pas suffisamment de preuves sur la corrélation entre le moment dipolaire et l'efficacité inhibitrice [23], de nombreux chercheurs ont soutenu l'idée que l'adsorption des composés polaires, ayant des moments dipolaires élevés, est plus grande à la surface métallique, ce qui augmente leur pouvoir inhibiteur [24].

Les résultats de nos calculs théoriques concernant les moments dipolaires et expérimentaux (% EI) (tableau V. 3) montrent que, dans une même famille de composés, la molécule qui a un moment dipolaire faible donnerait une efficacité inhibitrice plus grande. Les efficacités inhibitrices et les moments dipolaires, pour ces quatre inhibiteurs, ne sont pas corrélés.

Tableau V. 3: Moment dipolaire (μ) et efficacité inhibitrice obtenue par gravimétrie à 30°C en milieu H₂SO₄ 0,5M en présence de 10⁻⁴M en inhibiteur

Inhibiteur	μ (Debye)	% EI
DPU	3,8529	76,5
DAPPU	3,329	84,5
DPTU	5,1873	78,4
DAPPTU	4,816	93,0

V. 4. La dureté et la mollesse

La dureté absolue est un autre descripteur de la réactivité dans les réactions chimiques, elle est définie comme suit [25] :

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_v \quad (\text{V. 1})$$

E étant l'énergie électronique en eV, N le nombre d'électrons et v le potentiel externe dû au noyau. La dureté absolue est une propriété importante qui mesure à la fois la stabilité et la réactivité d'une molécule [26–32]. Une approximation de ce paramètre, dans la théorie des orbitales moléculaires, est donnée par [19]:

$$\eta = \frac{E_{LUMO} - E_{HOMO}}{2} \quad (\text{V. 2})$$

L'équation (V. 2) a été utilisée dans la présente étude pour calculer la dureté absolue. Le tableau V. 4 regroupe les valeurs de la dureté, la mollesse (inverse de la dureté) et l'efficacité inhibitrice des inhibiteurs étudiés.

Une entité dure est caractérisée par une énergie du bande (ΔE) élevée contrairement à une entité molle. Cette dernière est généralement plus réactive que la première. De plus, selon les interactions de type mou-mou, le pouvoir inhibiteur augmente avec la diminution de l'énergie du bande (ΔE).

Tableau V. 4: La dureté (η), la mollesse (σ) et l'efficacité inhibitrice (%EI) obtenue par gravimétrie à 30°C en milieu H₂SO₄ 0,5M en présence de 10⁻⁴M en inhibiteur

Inhibiteur	η	σ	% EI
DPU	2,6186	0,3819	76,5
DAPPU	2,1626	0,4624	84,5
DPTU	2,2589	0,4427	78,4
DAPPTU	2,0299	0,4926	93,0

Les résultats du tableau V.4 montrent une bonne corrélation entre la mollesse d'une molécule et son efficacité inhibitrice. D'après ces résultats, le meilleur inhibiteur (DAPPTU) présente une mollesse plus élevée (0,4926).

D'autre part, l'aptitude de l'inhibiteur à se lier aux atomes du métal peut être discutée au moyen de la théorie *HSAB* (*Hard and Soft Acids and Bases* : acides durs et bases molles) et du concept des interactions sous contrôle frontalier [14]. La théorie *HSAB* est basée sur le fait qu'un acide dur réagit préférentiellement avec une base dure. De même, un acide mou réagit avec une base molle. Egalement, les molécules dures ont un gap (ΔE) élevé contrairement aux molécules molles qui ont un gap (ΔE) faible et les atomes métalliques sont connus comme des acides mous. Les valeurs des ΔE (tableau V.1) montrent que l'inhibiteur DAPPTU présente un gap (ΔE) plus faible que ceux des autres composés DAPPU, DPTU et DPU. Ceci suggère que la molécule DAPPTU est une base plus molle qui a par conséquent une plus grande aptitude à se lier aux atomes de fer (acide mou). Donc l'inhibiteur DAPPTU a la plus grande efficacité inhibitrice % *EI*.

V. 5. La fraction d'électrons transférés (ΔN)

La fraction (ΔN) d'électrons transférés de la molécule d'inhibiteur à l'atome superficiel du métal a été calculée selon Pearson [13, 14a, 33]. Dans une réaction, entre deux systèmes d'électronégativités différentes (une surface métallique et une molécule d'inhibiteur par exemple), le transfert d'électrons aura lieu de la molécule la moins électronégative (l'inhibiteur) vers la molécule la plus électronégative (le métal) jusqu'à ce que les potentiels chimiques s'égalisent. La fraction d'électrons transférés (ΔN) peut être exprimée par l'équation suivante [11, 13, 14a]:

$$\Delta N = \frac{\chi_{Fe} - \chi_{inh}}{2(\eta_{Fe} + \eta_{inh})} \quad (V. 3)$$

où χ_{Fe} et χ_{inh} désignent respectivement les électronégativités absolues du fer et de la molécule d'inhibiteur. La différence d'électronégativité induit le transfert

d'électrons, et la somme des duretés agit comme une résistance au transfert électronique [14a].

D'après le théorème de Koopmans [11], l'énergie des orbitales moléculaires E_{HOMO} et E_{LUMO} de la molécule d'inhibiteur est liée à l'énergie d'ionisation, I , et à l'affinité électronique, A , respectivement selon les relations suivantes :

$$I = -E_{HOMO}$$

$$A = -E_{LUMO}$$

L'électronégativité absolue, χ , de la molécule d'inhibiteur est donnée comme suit [14a] :

$$\chi = \frac{I + A}{2} \quad (V. 4)$$

Afin de calculer la fraction d'électrons transférés (ΔN), une valeur théorique de l'électronégativité du fer égale à: $\chi_{Fe} \approx 7$ eV et une dureté globale $\eta_{Fe} = 0$ ont été utilisées [9, 33-34].

En accord avec l'étude de Lukovit [13], si $\Delta N < 3,6$, l'efficacité inhibitrice augmente avec l'aptitude à donner des électrons à la surface du métal. Dans la présente étude, tous les inhibiteurs étudiés ont présenté des valeurs de $\Delta N < 3,6$ (tableau V. 5) et par conséquent les molécules d'inhibiteurs sont des donneurs d'électrons et la surface métallique est l'accepteur.

Les résultats de l'étude expérimentale (Chap. III et IV) ont montré que les inhibiteurs DAPPTU et DAPPU ont les plus grands pouvoirs d'inhibition ; les résultats des calculs théoriques (tableau V. 5) indiquent que ces composés ayant les valeurs de ΔN les plus élevées et donc ont la plus grande aptitude à donner des électrons. Ces composés sont liés à la surface du métal en formant une couche d'adsorption qui protège le métal contre la corrosion. Une bonne corrélation entre l'efficacité inhibitrice ($\%EI$) et la fraction (ΔN) d'électrons transférés de la molécule d'inhibiteur à l'atome superficiel du métal est observée.

Tableau V.5: L'électronégativité (χ), la fraction (ΔN) des électrons transférés de la molécule d'inhibiteur à l'atome superficiel du métal et l'efficacité inhibitrice (%EI) obtenue par gravimétrie à 30°C en milieu H₂SO₄ 0,5M en présence de 10⁻⁴M en inhibiteur

Inhibiteur	I	A	χ	ΔN	% EI
DPU	5,7622	0,5251	3,1436	0,7364	76,5
DAPPU	4,7199	0,3947	2,5573	1,0271	84,5
DPTU	5,5992	1,0815	3,3403	0,8101	78,4
DAPPTU	4,9034	0,8435	2,8735	1,0164	93,0

V. 6. Conclusion

Le présent travail avait pour objectif d'étudier les structures moléculaires et électroniques de quelques composés organiques, dérivés de l'urée et de la thiourée afin de corréler l'efficacité inhibitrice (%EI) de ces composés avec quelques indices chimiques quantiques à savoir les énergies des orbitales moléculaires E_{HOMO} et E_{LUMO} , le gap ($\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$), l'électronégativité absolue (χ), la dureté absolue (η), la mollesse (σ) et les densités de charges de Mulliken ainsi que la fraction d'électrons transférés (ΔN) de la molécule d'inhibiteur à l'atome du métal. Pour mener cette étude, nous avons utilisé la méthode B3LYP qui est l'une des variantes les plus réussites des méthodes DFT (*Density Functional Theory*) et la base 'split valence double zêta' polarisé pour les atomes lourds (6-31G(d, p)). Les conclusions suivantes peuvent être dégagées:

- L'énergie du band (le gap), ΔE , qui est une fonction de la réactivité, est corrélée à l'efficacité inhibitrice pour les quatre inhibiteurs: lorsque ΔE diminue, la réactivité de l'inhibiteur vis-à-vis de la surface du métal augmente. Les valeurs de ΔE montrent l'ordre suivant: DAPPTU < DAPPU < DPTU < DPU. La molécule DAPPTU a la plus faible valeur de ΔE ce qui facilite son adsorption à la surface métallique et augmente donc son efficacité inhibitrice %EI.

- Une bonne corrélation entre la mollesse d'une molécule et son efficacité inhibitrice: l'efficacité inhibitrice augmente avec de la mollesse. L'inhibiteur DAPPTU présente la mollesse la plus élevée (0,4926) et par conséquent a la plus grande aptitude à se lier aux atomes de fer (donc plus grande % EI). Le pouvoir inhibiteur de ces composés est donné dans l'ordre DAPPTU > DAPPU > DPTU > DPU.

- Egalement, la fraction (ΔN) d'électrons transférés de la molécule d'inhibiteur à l'atome superficiel du métal est corrélée à %EI : le pouvoir inhibiteur augmente avec l'augmentation de ΔN (la molécule d'inhibiteur a la plus grande aptitude à donner des électrons aux atomes du métal).

- Il n'existe aucun lien direct entre l'efficacité inhibitrice (%EI) et le moment dipolaire des quatre molécules d'inhibiteurs testés. Par contre, dans une même famille (de l'urée ou de la thiourée), %EI est corrélée avec le moment dipolaire (%EI augmente avec la diminution du moment dipolaire).

Références

- [01] H. El Sayed, A. El Nemr, S. A. Esawy, S. Ragab, *Electrochim. Acta*, 51 (2006) 3957.
- [02] J. Vosta, J. Elia'sek, *Corros. Sci.*, 11 (1971) 223.
- [03] P. Zhao, Q. Liang, Y. Li, *Appl. Surf. Sci.*, 252 (2005) 1596.
- [04] J.M. Costa, J.M. Luch, *Corros. Sci.*, 24 (1984) 929.
- [05] Y. Xiao-Ci, Z. Hong, L. Ming-Dao, R. Hong-Xuang, Y. Lu-An, *Corros. Sci.*, 42 (2000) 645.
- [06] Daxi Wang, Shuyuan Li, Yu Ying, Mingjun Wang, Heming Xiao, Zhaoxu Chen, *Corros. Sci.*, 41 (1999)1911.
- [07] G. Bereket, E. Hur, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, 578 (2002) 79.
- [08] C. Ogretir, G. Bereket, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, 488 (1999) 223.
- [09] K. Fukui, T. Yonezawa, H. Shingu, *J. Chem. Phys.*, 20 (1952) 722.
- [10] N. Hackerman, E. Jr. Snively, *J. Electrochem. Soc.*, 113 (1966) 677.
- [11] V.S.Sastri, J.R. Perumareddi, *Corros. Sci.*, 53 (1997) 617.
- [12] C. Ögretir, B. Mihçi, G. Bereket, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, 488 (1999) 223–231
- [13] I. Lukovits, E. Kálmán, F. Zucchi, *Corrosion*, 57 (2001) 3.
- [14] a) R.G. Pearson, *Inorg. Chem.*, 27 (1988) 734 ; b) I. Fleming, *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, John Wiley and Sons Chichester, New York, Brishone, Toronto, Singapore, p. 33. ; c) G. Klopman, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1967) 223; d) R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 3533.
- [15] I. Lukovits, K. Pálfi, I. Bakó, E. Kálmán, *Corrosion*, 53 (1997) 915.
- [16] Zhang DQ, Gao LW, Zhou GD, *Corros. Sci.*, 46 (2004) 3031
- [17] G. Gao, C. Liang, *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 4554
- [18] Y. Feng, S. Chen, Q. Guo, Y. Zhang, *J. Electroanalytical. Chem.*, 602 (2007)115
- [19] J.H. Henriquez-Roman, L. Padilla-Campos, M.A. Paez, J.H. Zagal, M.A. Rubio, C.M. Rangel, J. Costamagna, G. Cardenas-Iron *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, 757(2005) 1
- [20] L.M. Rodriguez-Valdez, A. Martinez-Villafane, D. Glossman-Mitnik, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, 713 (2005) 65
- [21] N. Khalil, *Electrochim. Acta*, 48 (2003) 2635
- [22] L.M. Rodriguez-Valdez et al., *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, 716 (2005) 61.
- [23] G. Gao, C. Liang, *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 4554.
- [24] R.G. Pearson, *J. Org. Chem.*, 54 (1989) 1423.
- [31] F. Kandemirli, M. Hoscan, A. Dimoglo, S. Esen, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the related elements*, 183 (2008) 1954.
- [32] P.K. Chattaraj, S. Sengupta, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 16126.
- [33] S. Martinez, *Materials Chemistry and Physics*, 77 (2002) 97.
- [34] M.J.S. Deawar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 4899.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Ce travail de thèse avait pour objectif d'étudier l'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 en milieu acide 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). Dans ce cadre nous avons synthétisé de nouveaux composés dérivés de la thiourée et de l'urée à savoir la diphénylthiourée (DPTU), la N-(4-diéthylaminophényl)-N'-phénylthiourée (DAPPTU), la diphénylurée (DPU) et la N-(4-diéthylaminophényl)-N'-phénylurée (DAPPU). Nous avons ensuite étudié l'inhibition de corrosion de l'acier XC38 par ces molécules dans H_2SO_4 0,5M et HCl 1M. La corrélation efficacité inhibitrice – structure moléculaire et indices de réactivité moléculaire, en l'occurrence, E_{HOMO} , E_{LUMO} , le gap ($\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$), le moment dipolaire (μ), la dureté (η), la mollesse (σ) et la fraction d'électrons transférés (ΔN) de la molécule d'inhibiteur à l'atome superficiel a été effectuée en utilisant la méthode B3LYP qui est l'une des variantes les plus réussites des méthodes DFT (*Density Functional Theory*).

Cette thèse a permis de dégager les différents points suivants:

- L'étude comparative de l'action inhibitrice de ces composés a permis de classer la DAPPTU et la DAPPU comme meilleurs inhibiteurs de corrosion de l'acier XC38 dans les deux milieux étudiés ; ils sont d'excellents inhibiteurs même à des faibles concentrations. L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration en inhibiteurs dans l'ordre suivant : DAPPTU > DAPPU > DPTU > DPU et atteint la valeur optimale de 98% à $1,6 \times 10^{-3}$ M dans le cas de la DAPPTU. L'effet de la substitution d'un atome d'hydrogène en position para du substituant phényle de la molécule DAPPTU et DAPPU par un groupement fonctionnel donneur d'électrons ($-N(C_2H_5)_2$) a montré son influence bénéfique quant à l'inhibition de l'acier XC38.

D'autre part, les inhibiteurs dérivés de l'urée (la DAPPU et la DPU) sont plus efficaces en milieu chlorhydrique qu'en milieu sulfurique, ce phénomène peut être expliqué par la forte adsorption des ions SO_4^{2-} qui entrent en compétition avec les molécules de l'inhibiteur par contre les ions Cl^- exercent un effet coopératif avec les cations de l'inhibiteur se formant dans le milieu acide en facilitant l'adsorption de l'inhibiteur à la surface métallique.

Les valeurs de l'efficacité inhibitrice, estimées par les méthodes gravimétriques et électrochimiques sont en bon accord.

- L'étude des courbes de polarisation, relatives aux composés testés (DAPPTU, DPTU, DAPPU et DPU), sont sous la forme de droites de Tafel et les valeurs des pentes des droites cathodiques restent relativement constantes en absence et en présence de l'inhibiteur. Ceci nous amène à suggérer que la réaction de réduction de H^+ à la surface de l'acier n'est pratiquement pas affectée par l'addition de ces inhibiteurs et se fait selon un mécanisme d'activation pure. Par ailleurs, l'addition de ces inhibiteurs aux milieux corrosifs provoque une diminution des densités de courants cathodiques et anodiques et un déplacement du potentiel de corrosion vers les valeurs positives. Généralement, il a été constaté que ces molécules inhibitrices testées peuvent être classées comme des inhibiteurs mixtes avec une prédominance anodique.

- Les spectres d'impédance électrochimiques pour l'ensemble des inhibiteurs étudiés montrent que les valeurs de la résistance de transfert de charge croient avec l'augmentation de la concentration au moment où celles de la capacité de la double couche diminuent. Ceci est assigné à l'adsorption de ces inhibiteurs à la surface de l'acier qui provoque un blocage du transfert de charge à la surface de l'électrode. Un excellent ajustement paramétrique des spectres d'impédance expérimentaux pour les inhibiteurs étudiés a été obtenu en utilisant un circuit équivalent constitué d'une combinaison parallèle de l'élément à phase constante (CPE) et de la résistance de transfert de charge (R_t), l'ensemble est en série avec la résistance de l'électrolyte (R_e). En employant ce modèle du circuit équivalent et à l'aide d'un logiciel de

simulation électrique Zview-2.80, nous avons accédé à la résistance de transfert de charge (R_t), aux valeurs de Q et de n et donc à la capacité de la double couche (C_{dc}).

- Les essais concernant l'effet de la température sur l'évolution du pouvoir protecteur des inhibiteurs ont été menés dans l'intervalle 30-60°C. L'efficacité inhibitrice augmente légèrement avec l'augmentation la température du milieu corrosif indiquant que les inhibiteurs testés sont stables et efficaces même aux températures élevées ; tout aux moins dans le domaine de la température exploré. Par ailleurs, la diminution des valeurs des énergies apparentes d'activation (E_a) en présence des inhibiteurs étudiés a révélé la nature chimisorptive de l'adsorption de ces inhibiteurs sur la surface de l'acier XC38. Cette diminution dans la valeur de E_a est attribué à un déplacement de la réaction de corrosion de la partie non couverte à la partie couverte de la surface métallique. Selon Schmid et Hung, avec l'augmentation de la température, les molécules de l'inhibiteur stoppent les réactions partielles anodiques et cathodiques sur la surface métallique, et une réaction parallèle aura lieu sur la partie couverte, mais la vitesse de cette dernière est sensiblement moins rapide que sur la partie non couverte de la surface du métal.

- L'étude de l'adsorption a montré que les inhibiteurs testés agissent par adsorption à la surface de l'acier, cette adsorption suit l'isotherme de Langmuir. L'utilisation de l'équation de cette isotherme a permis le calcul les enthalpies libres d'adsorption (ΔG_{ads}^0). Les valeurs de ΔG_{ads}^0 calculées sont plus négatives que -40 kJ . mol⁻¹ pour l'ensemble des inhibiteurs étudiés, montrant que ces inhibiteurs sont chimisorbés sur la surface métallique.

- Enfin une corrélation entre l'efficacité inhibitrice et la structure moléculaire des inhibiteurs étudiés a été établie. La géométrie des molécules d'inhibiteurs a été entièrement optimisée en utilisant la méthode DFT (*Density Functional Theory*) au niveau B3LYP avec la base 6-31G(d, p). Ces calculs ont été réalisés avec le logiciel Gaussion03. Les indices chimiques quantiques à savoir E_{HOMO} , E_{LUMO} , le gap $\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$, le moment dipolaire (μ), la dureté (η), la mollesse (σ) et la fraction