

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ ABOU BEKR BELKAID - TLEMÇEN

FACULTÉ DES SCIENCES

Inscrip.
Date: 02 MARS 2011
Code: 4615

THÈSE PRÉSENTÉE POUR L'OBTENTION DU
GRADE DE DOCTEUR D'ÉTAT ES-SCIENCES

Inscrit Sous le N°:
Date le: 13 Mars 2015
Code: 98

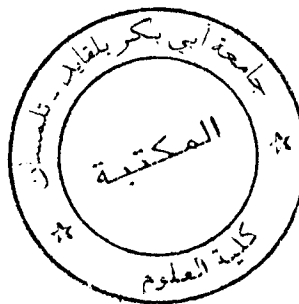
Option : Chimie Appliquée

151
05/05
05

*ÉTUDE ÉLECTROCHIMIQUE DU COMPORTEMENT DU POLY (4-VINYLPYRIDINE)
ET DE QUELQUES COMPOSÉS ORGANIQUES AZOTÉS EN TANT QU'INHIBITEURS
DE CORROSION EN MILIEU ACIDE*

PAR : LARABI LAHCÈNE

Soutenu le : 2004 Devant le jury :



SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
I. PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE SUR L'INHIBITION DE LA CORROSION EN MILIEU ACIDE. METHODES D'ETUDE	3
I.1 Généralités sur la corrosion	3
I.2 Inhibition de corrosion	6
I.2.1 Généralités	6
I.2.2 Mode d'action des inhibiteurs organiques	7
I.3 Adsorption	8
I.3.1 Adsorption physique	9
I.3.2 Adsorption chimique	9
I.3.3 Influence de la densité électronique sur l'adsorption	11
I.3.4 Influence de la concentration sur l'adsorption	11
I.4 Méthodes d'étude de la corrosion	15
I.4.1 La gravimétrie	15
I.4.2 Courbes courant-tension (courbes de polarisation)	16
I.4.2.1 Principe	16
I.4.2.2 Cinétique de transfert de charge pur	16
I.4.2.3 Régime de diffusion pure	17
I.4.2.4 Contrôle mixte	19
I.4.2.5 Cinétique totale d'un système se corrodant	21
I.4.2.6 Mesure d'une cinétique de dissolution	22

I.4.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique	24
I.4.3.1 Modèle électrique classique de l'interface en régime transitoire	26
I.4.3.2 Caractéristique générales des diagrammes	28
I.4.3.3 Détermination de la résistance de transfert de charge R_t	30
I.4.3.4 Impédance de diffusion	30
I.4.3.5 Circuit équivalent de Randles	32
I.4.3.6 Contribution des cinétiques de recouvrement	34
I.4.3.7 Dispersion de l'impédance	34
I.4.3.8 Discussion sur les apports théoriques des mesures d'impédance	36
Références	37

II. SYNTHÈSE ET ÉTUDE DE L'EFFET D'INHIBITION DU N-PHENYL DIHYDRAZIDE OXALIQUE ET DU N-PHENYLHYDRAZINE N'-PHENYL THIOSEMICARBAZIDE OXALIQUE VIS-A-VIS DE LA CORROSION D'UN ACIER DOUX EN MILIEU HCl 1M

40

II.1. Etude de l'addition du N-Phénylhydrazide N'-Phénylthiosemi carbazideoxalique	40
II.1.1 Introduction	41
II.1.2 Conditions expérimentales	41
II.1.2.1 Synthèse de l'inhibiteur	41
II.1.2.2 Matériaux utilisés	42
II.1.2.3 Préparation des solutions et des échantillons	42
II.1.2.4 Mesures gravimétriques	43
II.1.2.5 Mesures électrochimiques	44
II.1.3 Résultats et discussions	44



II.1.3.1 Etude gravimétrique	44
II.1.3.2 Mesures électrochimiques	46
II.1.3.3 Isothermes d'adsorption	49
II.1.3.4 Influence de la température	54
II.1.3.5 Influence de la concentration de KI	60
II.2 Etude de l'addition du N-phenylDiHydrazideOxalique (PDHO) en milieu HCl 1M	62
II.2.1 Inhibiteur	62
II.2.2 Conditions expérimentales	63
II.2.3 Résultats et discussion	63
II.2.3.1 Etude gravimétrique	63
II.2.3.2 Mesures électrochimiques	64
II.2.3.3 Isothermes d'adsorption	66
II.2.3.4 Influence de la température	68
II.3 Conclusion	72
Références	73

III. ETUDE DE L'EFFET D'INHIBITION DU N-PHENYL DIHYDRAZIDE OXALIQUE ET DU N-PHENYLHYDRAZINE N'-PHENYL THIOSEMICARBAZIDE OXALIQUE VIS-A-VIS DE LA CORROSION DU CUIVRE EN MILIEU HNO₃ 1M

III.1 Introduction	76
III.2 Conditions expérimentales	77
III.2.1 Inhibiteurs	77
III.2.2 Matériau	78



III.2.3 Solutions	78
III.2.4 Mesures gravimétriques	78
III.2.5 Mesures électrochimiques	78
III. 3 Résultats et discussion	79
III.3.1 Etude gravimétrique	79
III.3.2 Mesures électrochimiques	82
III.3.2.1 Cas de l'inhibiteur 1	82
III.3.2.2 Cas de l'inhibiteur 2	85
III.3.3 Isothermes d'adsorption	87
III.3.4 Influence de la température	91
III.3.5 Influence du temps d'immersion	96
III.4 Conclusion	102
Références	103
IV. ETUDE DE L'EFFET D'IONS I⁻ SUR L'INHIBITION DE LA CORROSION D'UN ACIER DOUX EN PRESENCE DU POLY (4 - VINYLPIRIDINE) EN MILIEU HCL 1	106
VI.1 Introduction	106
VI.2 Conditions expérimentale	107
VI.3 Résultats et discussion	109
VI.3.1 Etude gravimétrique	109
VI.3.2 Courbes de polarisation	111
VI.3.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique	115
VI.3.4 Influence de la température	122
VI.3.5 Isotherme d'adsorption	129

VI.4 Conclusion	134
Références	135
V. INFLUENCE DES IONS I⁻ SUR L'INHIBITION DE LA CORROSION D'UN ACIER DOUX EN MILIEU H₂SO₄ 0,5 M PAR LE POLY(4-VINYLPYRIDINE)	138
V.1 Introduction	138
V.2 Conditions expérimentales	139
V.3 Résultats et discussion	140
V.3.1 Courbes et résistances de polarisation	140
V.3.1.1 Influence de la concentration du P4VP	140
V.3.1.2 Influence de la concentration de KI	142
V.3.1.3 Effet de synergie entre le P4VP et les ions I ⁻	143
V.3.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique	146
V.3.2.1 Influence de la concentration du P4VP	146
V.3.2.2 Influence de KI	147
V.3.2.3 Influence du temps d'immersion	150
V.3.2.4 Détermination du potentiel de charge nulle (PCN)	152
V.3.3 Etude gravimétrique	155
V.3.4 Paramètre de synergie	155
V.3.5 Isothermes d'adsorption	157
V.3.6 Influence de la température	159



V.4 Conclusion	164
Références	165
CONCLUSION GENERALE	168



INTRODUCTION

La corrosion est un phénomène fâcheux et indésirable. L'usure corrosive de bien des métaux se fait à une vitesse importante à telle enseigne qu'elle porte un très grand préjudice à toutes les branches de l'économie. C'est ainsi que chaque année, des dizaines de millions de tonnes des métaux ferreux nouvellement obtenus sont détruits par corrosion. De plus, la corrosion peut provoquer des accidents aux conséquences désastreuses et, dans certains cas, contribuer à la pollution de l'environnement naturel.

La protection contre ce fléau, souci majeur pour les pays industrialisés où les coûts de la corrosion représentent trois à quatre pour-cent du produit national brut, constitue l'une des plus importantes recherches scientifiques et techniques actuelles. Ces recherches doivent prendre en considération les nouveaux défis qui se présentent aujourd'hui : le développement de technologie plus sûres, non nuisibles à l'environnement et économiquement supportables. C'est ainsi que les méthodes de protection mises en œuvre (application de revêtement, protection électrochimique, inhibition,...) visent principalement une économie de matière et d'énergie. Cependant, elles sont souvent très contraignantes car elles doivent être non polluantes. Par exemple, l'utilisation du chrome VI en tant qu'élément de passivation et de traitement anticorrosif, est limitée à cause de ses effets nocifs sur l'environnement. C'est la raison pour laquelle les études s'orientent vers la recherche de substituts de chrome. Dans ce cadre, les inhibiteurs organiques sont de plus en plus utilisés car leur usage semble être une réponse pratique pour protéger le métal. Un inhibiteur organique correspond dans certains cas à une molécule organique comportant deux parties : la première constitue la partie se fixant sur le site d'adsorption, la seconde, grâce à son encombrement stérique empêche l'approche de molécules agressives. Il s'avère donc qu'il y a un grand intérêt à développer de nouveaux composés organiques qu'on utilise comme inhibiteurs à cause de la grande variété des systèmes matériau – environnement agressif, chaque système exigeant un inhibiteur approprié.



Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la préparation et à l'étude électrochimique de nouveaux composés organiques inhibiteurs de la corrosion de l'acier dans HCl 1M et du cuivre dans HNO₃ 1M ainsi qu'à l'étude de l'effet de KI sur l'inhibition de la corrosion de l'acier dans H₂SO₄ 0.5 M et HCl 1M par le poly(4-vinylpyridine).

Cette thèse comporte cinq chapitres :

- Le chapitre I rapporte des généralités sur l'inhibition de corrosion et un rappel bibliographique sur les différentes méthodes d'étude.
- Le chapitre II est consacré à la synthèse et à l'étude de l'effet de l'inhibition du N-phénylhydrazide N'-phénylthiosemicarbazide oxalique (PHPTO) et du N-phényldihydrazide oxalique (PDHO) vis à vis de la corrosion d'un acier doux dans HCl 1M.
- Dans le troisième chapitre, nous avons étudié l'inhibition de corrosion du cuivre dans HNO₃ 1M par le PHPTO et le PDHO. Cette étude a été réalisée dans le but de voir l'influence du substrat et du milieu sur le pouvoir inhibiteur de ces deux composés.
- Dans le quatrième chapitre l'aspect quantitatif de l'inhibition de l'acier dans HCl 1M par le poly(4-vinylpyridine) en présence de KI a été appréhendé.
- Dans le but de déterminer l'influence du milieu, nous avons étudié l'effet de synergie entre les ions iodure et le poly(4-vinylpyridine) sur la corrosion de l'acier dans H₂SO₄ 0,5M. Cette étude a fait l'objet du cinquième chapitre.

Notre étude fait appel à deux techniques : les méthodes pondérales et les techniques électrochimiques pseudostationnaires (courbes de polarisation et mesures de R_p) et transitoires (impédancemétrie). Ces techniques ont permis d'établir l'efficacité inhibitrice des composés étudiés ainsi que certains paramètres propres à la corrosion.



CHAPITRE I

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE SUR L'INHIBITION DE LA CORROSION EN MILIEU ACIDE. METHODES D'ETUDE

I. 1 Généralités sur la corrosion

La corrosion est définie comme le phénomène suivant lequel les métaux ont tendance, sous l'action du milieu ambiant, à retourner à leur état d'origine plus stable et ainsi à subir une détérioration de leurs propriétés chimiques et mécaniques. L'interaction avec le milieu ambiant peut être chimique, électrochimique ou biochimique.

La corrosion qui est un phénomène fâcheux et indésirable est un processus spontané qui s'effectue dans la grande majorité des cas sans apport d'énergie d'une source extérieure quelconque. Le problème de 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. C'est un problème qui intéresse donc les industriels, les ingénieurs et les scientifiques. A cause des efforts déployés par ces derniers, la compréhension des mécanismes régissant les différents phénomènes de corrosion



n'a pas cessé de se développer et ceci dans le but d'améliorer les procédés capables de lutter contre ce fléau.

Du point de vue économique, la corrosion pose un problème crucial. En effet, on estime que chaque année le quart de la production mondiale de l'acier est détruit par la corrosion. Si le remplacement du métal corrodé constitue une charge financière très élevée, il n'en demeure pas moins que les frais de réparation des dommages causés par la corrosion dépassent notablement le prix du métal détruit. C'est ainsi que le coût relativement peu élevé d'un câble souterrain dégradé n'est nullement comparable aux dépenses requises pour détecter l'endroit de la panne, fouiller le sol et réparer le câble. A cela, il faut ajouter le manque à gagner correspondant à l'arrêt des installations lors des réparations.

La corrosion d'un métal ou d'un alliage peut se développer suivant différents modes qui caractérisent chacun un type de corrosion. C'est ainsi qu'on distingue la corrosion chimique, la corrosion biochimique et la corrosion électrochimique des métaux.

- *La corrosion chimique* est une réaction hétérogène entre une phase solide et une phase liquide ou gazeuse. Si le réactif est liquide (milieu organique non conducteur), il se produit une attaque du métal avec formation d'un produit de corrosion à sa surface. La corrosion chimique ne fait pas intervenir le passage d'un courant électrique.

- *La corrosion électrochimique* caractérise plus particulièrement la corrosion des métaux ou alliages au contact d'une solution contenant un électrolyte dissous c'est à dire une solution conductrice de l'électricité. Elle apparaît chaque fois qu'il y a hétérogénéité dans l'un des constituants du couple formé par le métal et le réactif qui a pour conséquence la formation de piles ou de micropiles, c'est à dire des anodes et des cathodes et ceci sur la même partie de la structure métallique. C'est ainsi que les anodes sièges d'une réaction de dissolution vont se détruire, la corrosion est dite électrochimique.

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



stagnantes et certains produits organiques. Dans certains cas, on peut observer sur les canalisations des dépôts résultant de l'attaque, non pas du métal lui-même, mais de certains constituants du milieu ambiant par des bactéries. Il en résulte la formation de piqûres sur le métal, à l'endroit où s'est formé le dépôt, par aération différentielle par exemple.

Il est commode de classer les différents types de corrosion d'après le caractère des destructions accompagnant la corrosion. On distingue la corrosion générale ou uniforme qui envahit toute la surface du métal avec la même vitesse en tous les points de la surface métallique et la corrosion localisée qui n'affecte que certains points de la surface métallique. Dans ce dernier type on distingue la corrosion localisée macroscopique et la corrosion locale microscopique. En effet dans ce cas, les foyers de destruction peuvent se présenter sous forme de taches ou de piqûres (corrosion par piqûres). Ils peuvent atteindre les grains d'un seul des constituants de l'alliage métallique (corrosion sélective), se concentrer aux frontières des grains (corrosion intergranulaire) ou enfin, passer par tous les grains sous forme de fissures (corrosion transgranulaire).

De plus, les phénomènes de corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs qui peuvent être classés en trois groupes principaux :

- facteurs métallurgiques (structure du métal, grosseur de grain)
- facteurs définissant les conditions d'emploi (solicitations mécaniques)
- facteurs définissant le milieu corrosif (nature du milieu, pH, ...)

Enfin, pour terminer ce paragraphe, notons que pour pouvoir évaluer la résistance à la corrosion des métaux et l'agressivité des milieux, on a proposé des échelles conventionnelles variées. Il existe plusieurs modes d'expression de la vitesse de corrosion. L'indice pondéral et l'indice de courant sont les plus utilisés pour l'évaluation de la corrosion. Le premier traduit la perte de poids par unité de temps et par unité d'aire de la surface de l'échantillon soumis à l'épreuve. Dans le second cas, la vitesse de corrosion est exprimée par l'intensité du courant ou plus exactement par la densité du courant c'est à dire l'intensité rapportée à l'unité de surface de l'échantillon.



Le recours aux diverses méthodes de protection contre la corrosion se fait selon le caractère de la corrosion et les conditions de son évolution. Le choix de telle ou telle méthode est dicté par son efficacité dans chaque cas précis ainsi que par les avantages économiques qu'elle procure. Les méthodes de protection sont divisées par convention en quatre groupes :

- Méthodes électriques : Elles reposent sur la variation des propriétés électrochimiques du métal sous l'effet du courant polarisant.
- Méthodes basées sur la variation de propriétés du métal qui se corrode : il est en général plus facile d'agir sur la nature du métal en utilisant un métal noble ou un alliage inerte chimiquement dans le milieu considéré. Une méthode de protection très souvent utilisée en industrie consiste à construire les installations en alliages à bas prix et à les recouvrir d'un revêtement mince qui les isole du réactif corrosif.
- Méthodes fondées sur la variation de propriétés du milieu corrosif : dans le milieu industriel on est souvent confronté au problème d'un métal peu noble exposé à un environnement bien défini ou faisant partie d'un circuit fermé. Dans ce cas, il est préférable de modifier le milieu, par addition de composés inhibiteurs de corrosion qui agissent à l'interface métal - solution par formation d'une couche protectrice.
- Méthodes combinées : par exemple, pour mieux protéger les tuyauteries souterraines, en dehors des moyens mécaniques de protection (revêtement avec des compositions à base de bitume ...), on fait appel à une protection cathodique qui protège le métal contre la corrosion aux endroits de solution de continuité de la couche superficielle isolante. De plus, l'application de la polarisation cathodique peut accroître l'effet décélérateur des inhibiteurs en milieux neutres et acides.

Puisque notre travail sera consacré principalement à l'étude de la corrosion électrochimique et à l'influence des inhibiteurs de corrosion dans le milieu corrosif, nous avons jugé utile de nous arrêter davantage sur le phénomène d'inhibition.



I.2 Inhibition de corrosion

I.2.1 Généralités

Le premier monographe consacré aux inhibiteurs de corrosion des métaux a été publié en 1953 par Rozenfel'd [1]. Pourtant la méthode de protection des métaux basée sur l'utilisation des inhibiteurs de corrosion qui sont des substances chimiques, qui ajoutées en faible quantité dans un milieu corrosif, retardent efficacement le phénomène de corrosion sans changer d'une manière significative la concentration des agents corrosifs [2], a été connue depuis longtemps. En effet, les premiers inhibiteurs de corrosion volatils ont été utilisés pour la protection des pipes en 1820.

Les premiers résultats relatifs aux études sur les inhibiteurs de corrosion (sels de zinc) en milieu neutre ont été publiés au plus tard en 1881[3]. Par ailleurs, le début du vingt et unième siècle a vu l'apparition d'un nombre considérable de brevets et d'articles scientifiques ayant trait aux inhibiteurs de corrosion.

En général, les inhibiteurs de corrosion agissent en créant une barrière entre le métal à protéger et l'électrolyte en se fixant à la surface du métal. Ils agissent soit par formation d'un produit insoluble ou bien d'un film adsorbé [4]. Ils réduisent la surface active du métal et/ou changent l'énergie d'activation du processus de corrosion [5]. Nous distinguons les inhibiteurs cathodiques, anodiques et mixtes. Cette distinction suppose qu'il y a une relation entre le mécanisme de protection et les variations dans les cinétiques électrochimiques causées par ces composés [6]. Elle permet en outre de classer les inhibiteurs en fonction du processus qu'ils inhibent préférentiellement. La suppression du mécanisme de réduction du proton est par exemple recherchée lors de la mise en œuvre d'un dépôt électrolytique : l'inhibiteur choisi sera alors cathodique. En revanche, l'inhibition de la dissolution du métal préconisée lors du décapage électrolytique de certains métaux implique la mise en œuvre d'un inhibiteur anodique.



I.2.2 Mode d'action des inhibiteurs organiques

Selon l'opinion la plus répandue, l'effet produit par les inhibiteurs organiques de la corrosion acide est dû à leur adsorption à la surface de contact métal -acide [7]. Ces inhibiteurs peuvent retarder le processus des réactions électrochimiques selon un ou plusieurs mécanismes qui sont :

- L'inhibiteur peut former une barrière qui limite l'accès des réactifs à la surface métallique. Dans ce cas, les inhibiteurs sont généralement de grosses molécules ou des composés à longue chaîne hydrocarbonée. Ce mécanisme connu sous le nom de la théorie du film barrière s'explique par la formation d'un film inhibiteur imperméable à la surface du métal.
- L'inhibiteur peut être chimisorbé à la surface du métal. Dans ce cas, en plus de la liaison chimique entre le centre actif et les orbitales "d" du métal, il y a des forces d'attraction latérales de Van Der Waals entre le métal et le reste de la molécule qui entraînent la formation d'un film protecteur à l'interface [8-10].
- Les molécules organiques adsorbées peuvent se transformer en composés intermédiaires qui retardent la cinétique des réactions électrochimiques responsables de corrosion. Nous sommes en présence ici, d'inhibiteurs secondaires.
- Les inhibiteurs organiques adsorbés sous forme ionique peuvent modifier la structure de la double couche électrique. Ce phénomène a pour rôle principal d'affecter la vitesse des réactions de corrosion. L'inhibiteur se charge électriquement à l'extérieur de la couche d'Helmholtz selon le signe et la grandeur du potentiel à l'interface [11,12]. C'est le cas par exemple des cations adsorbés dans le plan d'Helmholtz, ce qui déplace le potentiel du métal vers des valeurs plus nobles et rend la décharge des protons plus difficile.

Ainsi, en plus de l'électrochimie qui permet de déterminer non seulement le caractère du processus de corrosion mais aussi les propriétés rédox de tous les composants du milieu, les propriétés d'adsorption de l'inhibiteur sont également d'une importance primordiale.



I.3 Adsorption

L'adsorption est basée sur un échange électronique entre la surface du substrat et les espèces de la solution, elle dépend ainsi des caractéristiques des deux éléments.

L'adsorption se produira s'il existe un ajustement des niveaux de Fermi du métal et des espèces conductrices de l'électrolyte, celui-ci pouvant avoir lieu par l'intermédiaire de la variation de la surtension appliquée au système [13].

L'adsorption d'un gaz ou d'un liquide abaisse l'énergie de surface. La diminution globale d'enthalpie libre qui en découle équivaut à l'enthalpie libre d'adsorption ΔG_{ads} .

L'adsorption est un phénomène exothermique. La chaleur d'adsorption Q_{ads} ($Q_{\text{ads}} = -\Delta H_{\text{ads}}$) dépend de l'énergie des liaisons formées entre les atomes adsorbés et la surface. La valeur de Q_{ads} permet de distinguer l'adsorption physique de celle chimique.

I.3.1 Adsorption physique

Ce phénomène est caractérisé par le fait qu'aucune liaison chimique ne se forme entre le substrat et le liquide ou le gaz, leurs nuages électroniques demeurent séparés tout en subissant une déformation. C'est un processus qui n'implique aucune énergie d'activation. La chaleur d'adsorption ne dépasse pas 50 kJ.mol^{-1} .

La forme la plus simple de l'adsorption physique est électrostatique : liaison d'un ion avec une charge de surface.

Les molécules neutres peuvent aussi être sujettes à une adsorption physique par l'intermédiaire des forces de London-Van Der Waals. Ainsi, la mise en place de la physisorption est due à l'existence des charges électriques libres et des dipôles induits ou permanents. Ceci implique que le champ électrique de la couche d'adsorption et donc le potentiel d'électrode influe directement sur l'adsorption physique.

Enfin, il est intéressant de souligner que lors de la physisorption, plusieurs couches d'atomes adsorbés peuvent se superposer.



I. 3. 2 Adsorption chimique

L'adsorption chimique est caractérisée par une chaleur d'adsorption plus élevée (de 100 à 500 kJ.mole⁻¹). Elle est engendrée par des forces beaucoup plus intenses que celles rencontrées dans la physisorption. Ce processus nécessite parfois une énergie d'activation. Généralement, une seule couche d'atomes ou de molécules est adsorbée.

Divers critères sont utilisés pour étudier la nature des liaisons aboutissant à l'adsorption chimique et pour trouver le lien entre la structure chimique d'un inhibiteur et son efficacité inhibitrice. Par exemple, nous citons le calcul quantochimique basé sur l'analyse de l'énergie des orbitales frontières HOMO (High Occuped Molecular Orbital) et LUMO (Low Unoccupied Molecular Orbital) du métal et celles HOMO de la molécule organique [14] qui permettent la création d'orbitales moléculaires. Nous pouvons citer également la très populaire approche basée sur la relation linéaire de l'énergie de Gibbs, LGER (Linear Gibbs Energy Relation) que Hammett a introduite en chimie physique organique [15]. En se basant sur les réactions en série de la dissociation des acides carboxyliques aromatiques, Hammett a suggéré de considérer la constante σ du substituant, R, comme caractéristique de ce dernier : un signe négatif de σ implique un effet nucléophile de R sur le centre de réaction du composé tandis qu'un signe positif met en évidence l'effet électrophile.

Nous ne pouvons oublier dans ce contexte le concept de Pearson [16] HSAB (Hard and Soft Acids and Bases) qui a été très discuté dans la littérature [17,18-20]. Dans ce concept, l'attention est beaucoup plus focalisée sur la nature du centre de la réaction que sur le substituant R dans l'inhibiteur de corrosion. Ce principe introduit l'aspect acide/base durs ou mous en relation avec la polarisabilité ou l'électronégativité : une forte polarisabilité correspond au concept "dur", le concept "mou" étant défini inversement. De plus, les acides mous sont des donneurs d'électrons d ou p vers les orbitales vides du métal, tandis que les acides durs en sont des accepteurs [21,22].



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

Parmi les autres paramètres structuraux pouvant influencer l'efficacité des inhibiteurs, nous citons essentiellement :

- L'aire moléculaire projetée sur la surface métallique. Cette projection dépend des différentes possibilités d'arrangement des ions organiques ou des molécules à l'interface métal/solution [23,24].
- Le poids moléculaire des composés impliqués, pris à des concentrations égales. Un accroissement de la longueur de la chaîne hydrocarbonée des amines, nitriles [25] ou mercaptans [26] peut entraîner une augmentation de l'efficacité inhibitrice.
- La configuration moléculaire qui a été clairement mise en évidence avec des composés tels que les sulfides [27] et les amines aliphatiques [28].

I. 3. 3 Influence de la densité électronique sur l'adsorption

L'inhibition en milieu acide implique généralement une chimisorption de l'inhibiteur. Plus les atomes fonctionnels ont tendance à former des liaisons avec le métal en donnant des électrons, plus les inhibiteurs sont efficaces. Pour une série de molécules organiques qui ne diffèrent que par leurs atomes fonctionnels, l'efficacité inhibitrice varie inversement avec l'électronégativité de ces atomes. Elle augmente donc dans l'ordre [29,30] :



La structure moléculaire de la partie non polaire peut également influencer la capacité des atomes fonctionnels à donner des électrons. En fixant, par exemple, sur la position 3 ou 4 d'une molécule pyridine, des groupes méthyles, - CH₃, on augmente la densité des électrons sur l'azote, facilitant ainsi une liaison avec le métal. En effet, le groupe méthyle est un groupe nucléophile (donneur d'électrons). Notons qu'un groupe électrophile tel que - Cl⁺ donne l'effet inverse.



I. 3. 4 Influence de la concentration sur l'adsorption

Pour une température donnée, la relation entre la quantité adsorbée et son activité dans la phase gazeuse ou liquide en contact avec la surface s'appelle isotherme d'adsorption. On exprime généralement la quantité adsorbée d'une espèce i par le recouvrement de la surface, qui représente la fraction de sites occupés par la surface :

$$\theta_i = N_i / N_o$$

N_i correspond au nombre de sites occupés par l'espèce adsorbée et N_o au nombre total de sites par unité de surface.

Dans le cas d'une espèce en solution, la concentration C_i remplace généralement l'activité, l'isotherme d'adsorption est une relation du type :

$$\theta_i = f(C_i)$$

Suite aux observations expérimentales, les chercheurs ont développé plusieurs modèles théoriques pour décrire les isothermes d'adsorption.

- **Isotherme de type Langmuir**

C'est le modèle le plus connu. Il suppose qu'il existe sur la surface, un nombre fixe de sites. Un site ne peut adsorber qu'une seule particule. L'énergie d'adsorption est constante car on néglige les interactions entre particules adsorbées.

Si l'adsorption d'un inhibiteur suit l'isotherme de Langmuir, θ est donné par :

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

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

Signalons que les hypothèses de Langmuir sont valables seulement pour les faibles valeurs de θ .

- **Isotherme de type Freundlich**

La relation de type Freundlich est souvent utilisée pour restituer graphiquement les données d'adsorption empiriques dans une représentation graphique $\log \theta$ en fonction de $\log C_{inh}$.



$$\theta = K C_{inh}^n$$

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

- **Isotherme de type Frumkin**

On porte un intérêt considérable à l'influence exercée par les corps tensioactifs sur la structure de la double couche électrique et sur l'allure des courbes électrocapillaires. Cette question fut étudiée pour la première fois par Frumkin [31]. L'électrode considérée dans ce cas est une électrode de mercure.

Un principe important de la théorie de Frumkin a trait au choix de l'isotherme d'adsorption. Frumkin s'inspire de l'hypothèse selon laquelle l'adsorption de tous corps organique obéit à l'équation de Langmuir .

Cette équation ainsi que l'équation fondamentale de l'électrocapillarité.

$$d\sigma = -q d\varphi - RT\Gamma d \ln C = -q d\varphi - RT\Gamma_{\infty} \theta d \ln C$$

font ressortir que l'abaissement de la tension superficielle σ sous l'effet de l'adsorption du corps organique, à un E donné ($\varphi = \text{const}$) est égal à :

$$\Delta \sigma = - RT \Gamma_{\infty} \ln (1 - \theta)$$

où :

q : charge à l'interface mercure – solution.

φ : Différence de potentiel E et du potentiel $E_{m.c.é}$ correspondant au maximum de la courbe électrocapillaire ($\varphi = E - E_{m.c}$).

Γ : concentration superficielle du constituant

Γ_{∞} : Adsorption limite correspondant à $C \rightarrow \infty$.



Frumkin a introduit un terme additionnel $RT \Gamma_{\infty} a \theta^2$ qui fait entrer en ligne de compte l'interaction entre les molécules adsorbées du corps organique :

$$\Delta \sigma = - RT \Gamma_{\infty} [\ln (1 - \theta) + a \theta^2]$$

où a est la constante d'interaction par attraction ou répulsion. En résolvant les équations ci-dessus, après en avoir éliminé E , on trouve une isotherme nouvelle :

$$K.C = \frac{\theta}{1-\theta} e^{-2a\theta}$$

qui a reçu le nom d'isotherme de Frumkin. Cette équation qui à l'origine a été trouvée pour une électrode de mercure, s'est étendue par la suite à toutes les électrodes métalliques.

- **Isotherme de type Temkin**

L'énergie libre d'adsorption de l'adsorbat est une fonction linéaire du taux de recouvrement, il y a attraction ou répulsion entre espèces adsorbées à la surface.

L'équation de l'isotherme de Temkin est :

$$K.C_{inh} = \frac{\exp(f\theta) - 1}{1 - \exp[-f(1-\theta)]}$$

où f est le facteur d'hétérogénéité énergétique de la surface.

- **Isotherme de Flory-Huggins**

Modifié par Dahr [32] qui a introduit un terme configurationnel χ , celle-ci représente le nombre de molécules d'eau désorbées de la surface et remplacées par une molécule organique.

$$K.C_{inh} = \frac{\theta}{\exp(x-1)(1-\theta)\exp x}$$

- **Isotherme de cinétique-thermodynamique (Kinetic-thermodynamic model)**

Ce modèle n'est autre que celui de Langmuir modifié [33,34].

L'équation de cette isotherme est :

$$\ln \frac{\theta}{1-\theta} = \ln k' + y \log C_{inh}$$



Dans ce modèle on a inclus le nombre de sites actifs ($\frac{1}{y}$) qui pourrait être différent de 1. Les valeurs de $\frac{1}{y}$ inférieurs à l'unité impliquent la formation de plusieurs couches de l'inhibiteur sur la surface du métal. Par ailleurs, les valeurs de $\frac{1}{y}$ supérieures à l'unité indiquent que la molécule de l'inhibiteur occupe plus d'un site actif.

La constante d'équilibre K est calculée selon l'équation :

$$K = k \cdot (1/y)$$

I.4 Méthodes d'étude de la corrosion

L'interface métal/électrolyte étant un système complexe, toute méthode de détermination de la vitesse de corrosion conduira donc à une approche différente de cette grandeur, suivant la nature des hypothèses de base de la technique employée.

Les méthodes d'étude les plus courantes sont : la gravimétrie qui est d'une mise en œuvre facile et qui a l'avantage de permettre une mesure directe, les méthodes électrochimiques stationnaires (courbes de polarisation) et les méthodes électrochimiques transitoires parmi lesquelles la technique d'impédance électrochimique occupe une place privilégiée. En plus de ces méthodes nous pouvons citer la détermination thermométrique basée sur la variation de la température avec le temps de dissolution du métal. Cette méthode a été mise au point par Mylius [35] et développée ultérieurement par Shams El-Din et al [36]. Signalons que ces techniques sont des méthodes d'évaluation de la corrosion uniforme.

I. 4. 1 La Gravimétrie

Le principal avantage de cette méthode réside dans la mesure directe de la vitesse moyenne de corrosion. De plus, sa mise en œuvre est relativement simple et



ne nécessite pas un appareillage compliqué. Cependant, elle ne permet pas d'approcher le phénomène de corrosion et reconnaître ses mécanismes.

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 est donnée par l'expression suivante :

$$W = \Delta m / t s$$

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

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

$$P \% = 1 - W / W_0$$

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

I. 4. 2 Courbes courant-tension (courbes de polarisation)

I. 4. 2. 1 Principe

Le tracé des courbes de polarisation 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 généralement effectués point par point en maintenant soit la tension fixe (mode potentiostatique), soit le courant fixe (mode galvanostatique), de façon à obtenir 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 [37-39].

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



I. 4. 2. 2 Cinétique de transfert de charge pur

La cinétique de dissolution due au transfert de charge est explicitée par une loi hétérogène déduite de la cinétique chimique, dans laquelle les constantes de vitesse (k) conservent leur signification habituelle.

La valeur de la vitesse de la réaction (v) détermine la valeur du courant de transfert :

$$I = n F v \text{ avec } v = k.C^m$$

où C est la concentration et m l'ordre de la réaction

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 .

$$I = I_0 \left(\exp \frac{(1-\alpha)n.F.\eta}{R.T} - \exp \frac{-\alpha.n.F.\eta}{R.T} \right)$$

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 favorisé soit le processus anodique favorisé.

$$I = I_0 \exp \frac{-\alpha.n.F.\eta_c}{R.T} = K.\exp \frac{1}{B_c} E$$

où $\frac{1}{B_c} = \frac{-\alpha.n.F}{R.T}$ et $E = \eta_c + E'_{eq}$

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

$$E = a + B_c \ln I$$

où a est une constante.

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 .

I. 4. 2. 3 Régime de diffusion pure

En polarisation de diffusion la concentration d'une espèce réactive à la surface de l'électrode est gouvernée par l'équilibre dynamique entre la consommation de



cette espèce par la réaction et son renouvellement à la surface par diffusion convective. Cet équilibre détermine la valeur de la concentration (C) de l'espèce à la surface de l'électrode et la valeur du flux de diffusion (J) de cette espèce au niveau de l'électrode.

En partant des équilibres aux électrodes, on peut déduire les équations traduisant la relation entre la surtension de diffusion et la densité de courant pour des réactions d'électrode complexes.

$$\eta_d = \frac{R.T}{n.F} \sum_j \gamma_j \ln (1 \pm k_{dj} . i)$$

où:

η_d : surtension de diffusion.

γ_j : facteur stoechiométrique d'une espèce de particule donnée j

$$k_{dj} : \frac{(1-t_j)\delta}{n.F.D_j}$$

avec :

δ : épaisseur de la couche de diffusion.

D_j : coefficient de diffusion de l'espèce j.

t_j : nombre de transport de l'espèce j.

Pour $\eta_d \rightarrow 0$ et $i \rightarrow 0$, on a :

$$\eta_d = \pm \frac{R.T}{n.F} \sum_j \gamma_j k_{dj} i$$

on constate que la surtension de diffusion est dans ce cas une fonction linéaire de la densité de courant, la dérivée

$$\left(\frac{\partial \eta_d}{\partial i} \right)_{\eta_d \rightarrow 0 \text{ et } i \rightarrow 0} = \pm \frac{R.T}{n.F} \sum_j \gamma_j k_{dj} = R_d$$

a la dimension de la résistance et s'appelle résistance de polarisation à la surtension de diffusion, R_d .

Pour un processus de réduction, la densité de courant cathodique limite est atteinte lorsque la couche d'électrolyte adjacente à la cathode se trouve totalement épuisée en ions à décharger c'est à dire à $C_c = 0$, ainsi

$$i_{ld(j)} = \frac{1}{k_{dj}} = \frac{n.F.D_j.C_0}{(1-t_j).\delta}$$

où C_0 est la concentration de l'espèce j au sein de la solution.



Quant à la densité de courant cathodique, elle est donnée par la relation :

$$i_{dj} = n.F.D_j \frac{1}{1-t_j} \frac{C_0 - C_c}{\delta}$$

Il est intéressant de remarquer, ici que la loi donnant la densité de courant cathodique n'explique pas l'hydrodynamique du milieu au voisinage de l'électrode. Elle permet donc seulement une description qualitative du phénomène, on ne peut l'utiliser à priori pour calculer la valeur du flux diffusionnel à la surface.

Levich a développé des équations qui prennent en compte simultanément un transport convectif et la diffusion moléculaire.

Ces travaux mettent en évidence la prépondérance relative de ces deux mécanismes en fonction de la diffusion de l'espèce considérée.

Ces équations prennent une forme simple dans des conditions hydrodynamiques particulières, obtenues lorsque l'on prend comme surface réactive la surface d'un disque tournant en régime hydrodynamique laminaire.

Une telle électrode permet de travailler dans des conditions qui sont proches des hypothèses de Nernst avec $\delta_N < \delta$; la surface est dite uniformément accessible, l'expression du flux maximum donné par Levich s'écrit :

$$J_{\max} = 0,62 \cdot D_j^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot \omega^{1/2} \cdot C_0$$

où : ν est la viscosité cinématique du milieu.

ω est la vitesse angulaire de rotation du disque.

I. 4. 2. 4 Contrôle mixte

La figure I.1 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_1 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 [40,41] :



$$1/I = 1/I' + 1/I_L$$

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

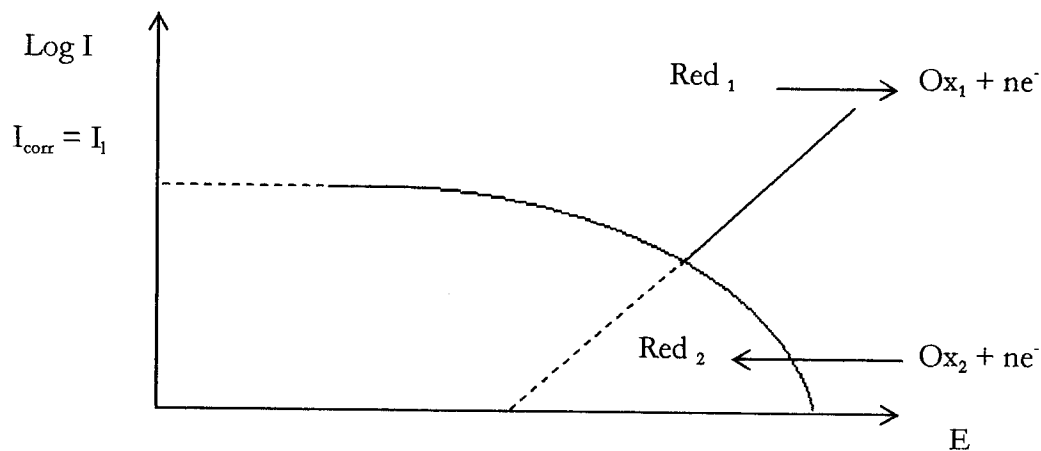


Figure I. 1 Représentation schématique d'un contrôle mixte (transfert de charge-diffusion) en termes de courbes individuelles ($I_{\text{corr}} < I_L$)

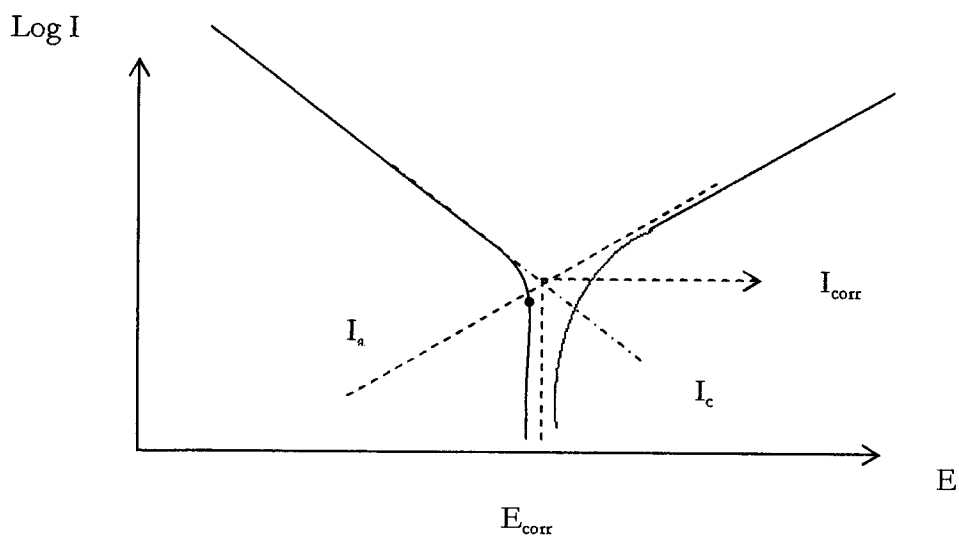


Figure I. 2. Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.



I. 4. 2. 5 Cinétique totale d'un système se corrodant

La corrosion résulte de deux réactions indépendantes qui ont leur cinétique propre. La valeur mixte prise par le potentiel de corrosion par rapport aux potentiels d'équilibre, détermine une dépendance plus ou moins forte de la cinétique totale par rapport à l'une ou l'autre des réactions élémentaires. Cependant, si cette valeur reste suffisamment éloignée du potentiel de la réaction qui contrôle la cinétique totale, on peut négliger la contribution des réactions inverses [42]. Cette condition est réalisée pour la dissolution du fer avec la plupart des espèces oxydantes qui en corrosion naturelle déterminent le pouvoir oxydant du milieu (eau, oxygène dissous, acidité des solutions). Dans ce cas l'équation, de la courbe de polarisation de la réaction totale peut être obtenue en combinant algébriquement les cinétiques des deux réactions élémentaires développées précédemment dans le cas du transfert de charge et de la diffusion.

Si on se place dans le cas très général où, pour la réaction anodique de dissolution et pour la réaction cathodique de réduction, les seules limitations qui interviennent sont dues au transfert de charge, la courbe de polarisation de la réaction totale peut s'écrire à partir de la relation de Butler-Volmer de la façon suivante [42] :

$$i = i_a - i_c = i_{corr} \left[\exp \frac{2,303}{b_a} (E - E_{corr}) - \exp \frac{-2,303}{b_c} (E - E_{corr}) \right]$$

Dans cette relation on a remplacé la surtension par la polarisation et on considère la densité de courant de corrosion comme une densité de courant d'échange :

$$i_{corr} = i_a^{\circ} = i_c^{\circ}$$

on normalise les constantes :

$$b_a = \frac{2,303.R.T}{(1-\alpha).n.F}, \quad b_c = \frac{2,303.R.T}{\alpha.n.F}$$

qui sont respectivement les pentes de Tafel des réactions anodiques et cathodiques en représentation $E = f(\log i)$.



I. 4. 2. 6 Mesure d'une cinétique de dissolution

En théorie le tracé de courbes courant-tension dans le domaine de polarisation où chacune des réactions partielles prédomine, permet de déterminer la valeur des coefficients de Tafel. En utilisant la construction d'Evans ces caractéristiques permettent par extrapolation de déterminer la valeur du courant de corrosion au potentiel de corrosion spontanée, figure I. 2.

Cette manière de procéder présente toutefois en pratique des difficultés qui limitent l'intérêt de cette méthode :

- il est fréquent qu'un processus de transfert de masse ou de recouvrement vienne modifier continûment la vitesse de transfert de charge des réactions partielles,
- de plus, la théorie considère qu'en tous points de la caractéristique l'interface est placée dans un état stationnaire.

Expérimentalement cet état ne peut être qu'un compromis qui dépend de la vitesse utilisée pour faire varier le potentiel.

Ces considérations ont pour effet de déformer, réduire, voire supprimer les régions purement " taféliennes" des courbes, rendant très arbitraire le choix d'une portion linéaire sur ces courbes.

De surcroît, cette méthode, connue sous le nom de la première méthode de Stern [43), est destructive de l'interface et nécessite parfois de tracer séparément les courbes anodique et cathodique à partir de deux interfaces dont l'état initial est supposé reproductible. Par ailleurs, les fortes surtensions peuvent réduire les ions H^+ et fragiliser le métal par hydrogène.

Ces inconvénients font que cette méthode reste exclusivement une méthode de laboratoire. Cependant, les courbes de polarisation conservent toujours en corrosion, dans le domaine de l'inhibition et dans d'autres domaines, un rôle important pour évaluer le comportement d'un couple métal / milieu corrosif. Le nombre sans cesse croissant de travaux publiés et qui font appel à cette méthode témoigne de l'importance de ce rôle.



Les difficultés pratiques de cette méthode ont conduit à développer d'autres techniques du courant de corrosion, ces dernières utilisent une faible polarisation linéaire au voisinage du potentiel de corrosion.

Pour cela on impose un incrément ΔE au métal, à partir de son potentiel de corrosion et on mesure le courant ΔI correspondant traversant le circuit extérieur. Un développement mathématique simple permet, à partir de la relation de Butler-Volmer, de trouver :

$$I_{\text{corr}} = \frac{\Delta I}{\Delta E} \cdot \frac{1}{2,303} \cdot \frac{b_a b_c}{b_a + b_c}$$

$\frac{\Delta I}{\Delta E}$ étant mesurable (c'est l'inverse de la résistance de polarisation)

Cette relation connue sous la relation de Stern et Geary permet de déterminer I_{corr} si on connaît b_a et b_c .

En pratique, les valeurs exactes de b_a et b_c ne sont souvent pas nécessaires, notamment si l'on s'intéresse davantage aux variations de la vitesse de corrosion qu'à sa valeur précise. En effet, les coefficients valent généralement entre 46 et 120 mV et l'incertitude sur la vitesse de corrosion ne dépasse guère un facteur deux, lorsqu'on estime la vitesse de corrosion sans connaître avec précision les valeurs de b_a et b_c [42].

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 I_{corr} à un courant d'échange I^0 .

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 se réduit.

Les aires réactionnelles anodiques θ_a et cathodique θ_c sont donc distinctes à un instant donné et ce partage de la surface réactionnelle peut évoluer avec une variation du potentiel au cours du temps, ou même au cours d'une petite variation autour du potentiel de dissolution imposée par les mesures de résistance de polarisation.



Dans ce cas, le courant de mesure est une fonction de deux variables dont la dérivée à $I=0$ est :

$$\left(\frac{dI}{dE}\right)_{I=0} = \frac{1}{R_p} = I_{\text{corr}} \left(\frac{b_a+b_c}{b_a b_c} + \frac{1}{\theta_a} \frac{d\theta_a}{dE} + \frac{1}{\theta_c} \frac{d\theta_c}{dE} \right)$$

Cette relation montre que, hormis dans le cas où les termes de surface $\frac{1}{\theta_a} \frac{d\theta_a}{dE}$ et $\frac{1}{\theta_c} \frac{d\theta_c}{dE}$ sont nuls, il n'y a pas de proportionnalité entre R_p et I_{corr} , car ces deux termes varient avec le potentiel et en particulier avec E_{corr} . Pour les déterminer et éventuellement pouvoir s'en affranchir, il faut introduire le paramètre temps, responsable en particulier de l'évolution de E_{corr} et des conditions d'établissement de l'état stationnaire. Pour ce faire, on fait l'hypothèse que les espèces réagissantes au cours des réactions anodique et cathodique sont adsorbées à l'interface métal/milieu corrosif, en échangeant des charges électriques. Toute modification des taux de recouvrement avec le potentiel nécessite le passage d'un certain courant qui se fait sur une durée donnée. Il en résulte un retard de recouvrement sur le potentiel dont il dépend. Ainsi on peut expliciter le temps dans la relation ci-dessus, en superposant à la polarisation continue une perturbation ΔE à laquelle correspond pour le courant la réponse ΔI .

De plus, la mise en évidence et la séparation des deux composantes de cette relation ne peut être obtenues qu'en jouant sur la différence des temps de relaxation des réactions en présence et par exemple en effectuant le tracé complet de l'impédance de l'interface pour différentes fréquences d'application de la perturbation ΔE .

C'est le principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

I. 4. 3 Spectroscopie d'impédance électrochimique

Cette technique consiste à mesurer la réponse d'un système électrochimique soumis à une perturbation sinusoïdale de faible amplitude. Le système étant auparavant dans un état stationnaire. L'analyse de la réponse du système peut renseigner sur l'ensemble des processus élémentaires se déroulant à l'interface.

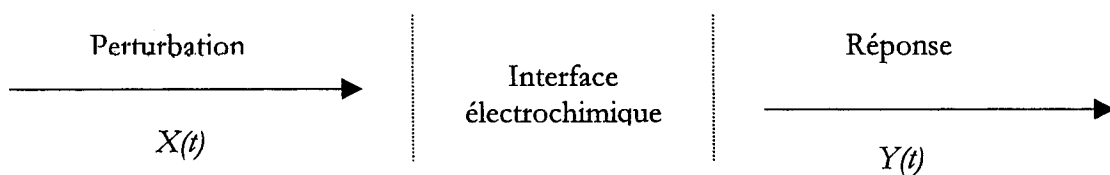
Lorsque les processus étudiés se déroulent en plusieurs étapes élémentaires l'utilisation des méthodes stationnaires ne donnent d'information que sur l'étape la



plus lente. Ceci conduit à développer l'emploi de méthodes non stationnaires basées sur l'analyse de la réponse de l'interface métal solution lors de l'application d'une perturbation extérieure sinusoïdale de faible amplitude permettant de confirmer le comportement du système à celui d'un système linéaire. Ce procédé de linéarisation du système permet de définir l'interface électrochimique entièrement en termes linéaires et de modifier celle-ci, c'est à dire d'en donner une représentation sous la forme d'un circuit électrique équivalent.

Les méthodes transitoires peuvent être classées en deux catégories à savoir : la méthode de perturbation de grande amplitude (voltamétrie cyclique) et la méthode de faible amplitude (impédance électrochimique). Des travaux antérieurs [44] ont montré que la spectroscopie d'impédance électrochimique est susceptible d'identifier les étapes élémentaires intervenant dans le processus global se déroulant à l'interface métal/solution, sous forme de diverses constantes de temps.

L'impédance peut être définie pour tout système physico-chimique caractérisé par une relation courant-tension stationnaire. La réponse de l'interface est analysée au voisinage d'un point de fonctionnement en utilisant un signal de faible amplitude (dans le cadre de la deuxième méthode de Stern celui-ci est de l'ordre de 5 à 10 mV)



Si $x(t)$ est une tension et $y(t)$ un courant, la fonction de transfert est l'inverse d'une impédance. Cette impédance est mesurée au point de fonctionnement E_0 en injectant pour des fréquences variables un signal de mesure $\Delta E = |\Delta E| \sin(\omega t)$. On obtient une réponse $\Delta I = |\Delta I| \sin(\omega t + \varphi)$ qui dans le cas d'une interface électrochimique se surimpose au courant continue de polarisation I_0 qui définit l'état stationnaire étudié, figure I. 3.



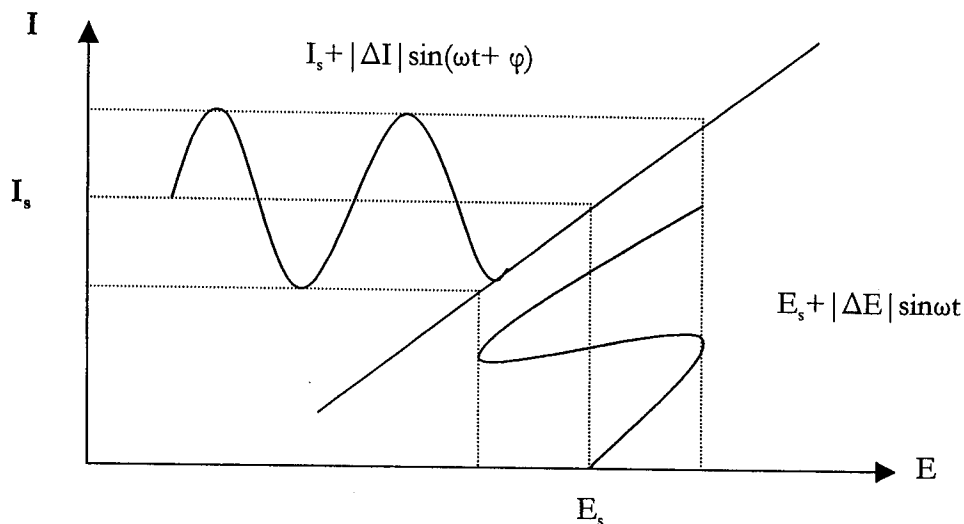


Figure I. 3. Courbe de polarisation avec perturbation par un signal sinusoïdal à faible amplitude.

Si on utilise un signal sinusoïdal, l'impédance Z en chaque point se définit comme :

$$Z = \frac{|\Delta E|}{|\Delta I|} e^{j\varphi} = \text{Re}(\omega) + j\text{Im}(\omega).$$

avec φ le déphasage entre ΔE et ΔI .

La mesure de l'impédance en phase et en quadrature en fonction de la fréquence fournit en chaque point de la caractéristique une représentation du comportement dynamique de l'électrode.

Généralement on utilise le diagramme de Nyquist, c'est à dire la représentation de la partie imaginaire $-\text{Im}(\omega)$ en fonction de sa partie réelle $\text{Re}(\omega)$.

Pratiquement cette technique permet d'analyser une interface en tous points de sa caractéristique courant-tension et en particulier pour la valeur $E_0 = E_{\text{corr}}$.

I. 4. 3. 1 Modèle électrique classique de l'interface en régime transitoire

Tous les systèmes électrochimiques peuvent être représentés du point de vue de leur comportement électrique par le circuit électrique équivalent suivant :



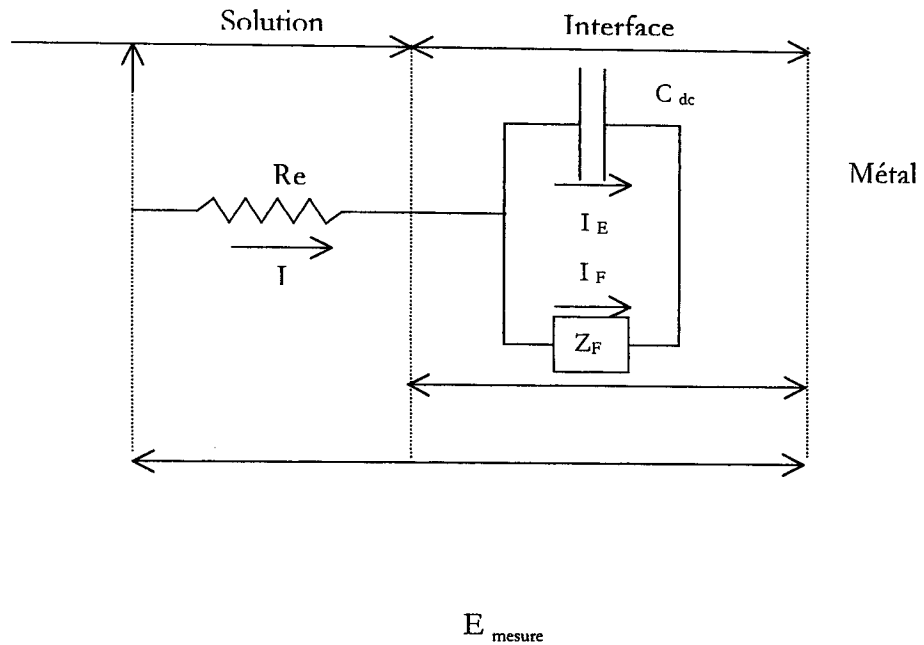


Figure I. 4. Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charge sans diffusion.

Le condensateur C_{dc} traduit l'effet capacitif dû à la double couche électrochimique : de part et d'autre de l'interface électrode-électrolyte, des charges de signes opposés se trouvent en regard, comme sur les armatures d'un condensateur.

L'impédance faradique Z_F traduit la contribution électrochimique du système à la réponse électrique observée.

Le courant $I_E = C \frac{dE}{dt}$ dépend uniquement des propriétés électriques de l'interface électrode -électrolyte. En régime stationnaire $I_E = 0$. Le courant I_F correspond au transfert d'électrons à travers l'interface dû aux réactions électrochimiques :

$$I_F = f(E, \theta_i, C_j)$$

Avec θ_i taux de recouvrement par l'espèce i , C_j concentration de l'espèce j .

A travers la résistance de l'électrolyte R_e passe le courant I total :

$$I = I_E + I_F$$

L'impédance du circuit ci-dessus peut être représentée dans le plan complexe pour diverses valeurs de la fréquence angulaire.

Si l'on considère que C_{dc} est une capacité pure et Z_F une résistance pure, le diagramme obtenu est un demi-cercle parfait, figure I.5.

$$Z(\omega) = R_e + \frac{1}{\frac{1}{Z_F} + j.C_{dc}.\omega}$$

différents termes de l'impédance du système qui sont fonction de R_e , C_{dc} , K_i (constantes de vitesse), θ_i , C_j . Aux fréquences élevées, les étapes électrochimiques ou de diffusion n'ont pas le temps de faire varier l'état du système et la réponse ne dépend que de ses propriétés électriques. Au fur et à mesure que la fréquence diminue on voit apparaître, dans la réponse, la contribution d'étapes de plus en plus lentes.

- Aux hautes fréquences très élevées : 10 kHz \rightarrow 100 kHz.

La double couche se comporte en court-circuit comme toute capacité en haute fréquence, l'impédance interfaciale est nulle.

On mesure pour cette fréquence la valeur de la résistance qui traduit la chute ohmique en solution : $Z = R_e$.

- En hautes fréquences 10 kHz \rightarrow 100 ou 10Hz.

Les cinétiques de transformations de la surface ne peuvent pas suivre les variations rapides du potentiel.

La capacité de double couche garde sa valeur stationnaire et l'impédance amorce le tracé en demi-cercle prévu par la théorie.

Dans ce cas $\Delta\theta_i = \Delta C_j = 0$ et $\frac{1}{Z_F} = \left(\frac{\partial I}{\partial E}\right)_{\theta_i, C_j}$.

Ce terme est toujours réel, c'est l'inverse d'une résistance de transfert R_t .

- Aux fréquences faibles en dehors de zéro

On voit apparaître les termes correspondant aux phénomènes de relaxation de recouvrement ($\Delta\theta_i \neq 0$), et de concentration ($\Delta C_j \neq 0$).

Ces termes introduisent des déphasages. L'évolution de Z en fonction de f dépend du système étudié mais de manière générale, le diagramme se compose d'un nombre plus ou moins important d'arcs de cercle et de parties linéaires.

- Pour les fréquences très faibles ($f \approx 0$).

La capacité de double couche de la surface transformée n'évolue plus (courant de charge nul). L'impédance est celle qui correspond à une mesure en polarisation continue.

$Z(f = 0) \rightarrow R_e + R_p$.

Cette analyse simple permet de prévoir pour un tracé expérimental :



- Une figure à haute fréquence (HF) en forme de demi-cercle (boucle capacitive).
- Une ou plusieurs figures à basse fréquences (BF).

I. 4. 3. 3 Détermination de la résistance de transfert de charge R_t

Epelboin et al (45,46) définissent une résistance de transfert de charges (R_t) qui est donnée, pour des transitions rapides et lentes nettement séparables, par l'intersection de la première boucle capacitive haute fréquence avec l'axe des réels. A la valeur de cette résistance est associée une fréquence de mesure f_t .

Cette analyse considère que cette résistance R_t est représentative de tous les processus faradiques de transfert de charge et que les processus faradiques qui interviennent dans une transformation éventuelle de la surface admettent des constantes de temps plus élevées.

Au plan expérimental ce concept a été vérifié dans le cadre d'études portant sur des milieux acides, traités avec des inhibiteurs organique [47], pour lesquelles les corrélations trouvées entre R_t et le courant de dissolution sont plus intimes qu'avec R_p . Cependant, si ce concept que nous utiliserons est plus satisfaisant, il admet aussi certaines limitations : Lorentz et Mansfeld [48] rappellent les caractères restrictifs de l'interprétation d'Epelboin :

- Temps de relaxation dû au transfert de charge faible par rapport à celui des autres processus.
- Boucle capacitive due à la double couche séparable de manière non équivoque de toutes les autres composantes, inductives ou capacitives qui peuvent intervenir dans l'expression complète de l'impédance faradique.

Ce dernier point pose dans certains cas des problèmes d'extrapolation pour déterminer la valeur de R_t .

I. 4. 3. 4 Impédance de diffusion

L'impédance de diffusion Z_d désigne la contribution de la surtension de concentration à l'impédance faradique et dépend donc des phénomènes de transfert dans la solution. S'il n'y a pas de convection (couche de diffusion de grande



épaisseur), on lui donne le nom d'impédance de Warburg Z_w et, dans le cas contraire (couche de diffusion de faible épaisseur), celui d'impédance de Nernst.

Ni l'une, ni l'autre de ces impédances ne correspond à aucune combinaison simple d'éléments passifs d'un circuit électrique.

Pour calculer l'impédance de diffusion il faut résoudre la deuxième équation de Fick qui décrit la variation de la concentration ΔC provoquée par la modulation du potentiel.

$$\frac{\partial \Delta C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \Delta C}{\partial y^2}$$

avec

$$\Delta C = \frac{nFC_{st,s}}{RT} |\Delta E| e^{(j\omega t)}$$

où $C_{st,s}$ est la concentration à la surface en absence de modulation à chaque point.

La solution de cette équation fait intervenir des constantes d'intégration qui dépendent des conditions aux limites, c'est à dire d'une hypothèse sur l'épaisseur de la couche de diffusion.

- *Impédance de Warburg (couche de diffusion de grande épaisseur)*

Dans ce cas, la relaxation de concentration en solution n'atteint pas la totalité de la couche de diffusion, et elle ne concerne que la proximité immédiate de la surface. La solution du système aboutit alors pour Z_w à l'expression de la forme :

$$Z_w = \frac{\sigma}{\omega^{1/2}} - j \frac{\sigma}{\omega^{1/2}}$$

$$\text{Avec } \sigma = \frac{RT}{C_{st} n^2 F^2 A (2D)^{1/2}}$$

De cette relation on déduit :

$$\text{tg } \varphi = \frac{Z_{\text{Im}}}{Z_{\text{Re}}} = - 1.$$

L'angle de déphasage vaut $\varphi = - 45^\circ$. Dans un diagramme de Nyquist, l'impédance de Warburg est donc représentée par une ligne droite à 45° .

- *Impédance de Nernst (couche de diffusion de faible épaisseur)*

Dans ce cas, la relaxation de concentration s'opère dans toute l'épaisseur de la couche de diffusion.



La résolution du système différentiel s'opère alors en considérant une couche de diffusion d'épaisseur finie δ_N . Dans ce cas les conditions aux limites pour $y = \delta_N$ conduisent à une expression pour Z_N de la forme :

$$Z_N = \frac{\sigma}{\omega^{1/2}} (B+C) - j \frac{\sigma}{\omega^{1/2}} (B-C)$$

Avec :

$$B = \sinh \lambda / (\cosh \lambda + \cos \lambda)$$

$$C = \sinh \lambda / (\cosh \lambda - \cos \lambda)$$

$$\lambda = \delta_N (2\omega/D)^{1/2}$$

$$\sigma = \frac{RT}{C_{st} \nu^2 F^2 A (2D)^{1/2}}$$

Aux fréquences élevées l'impédance de Nernst devient égale à l'impédance de Warburg ($\lambda = -\infty$; $B=1$; $C=0$). La figure I. 6 représente Z_W et Z_N dans le plan complexe.

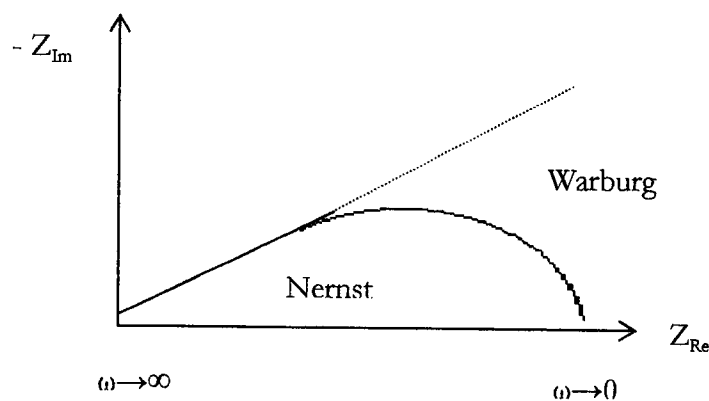


Figure I. 6. Diagramme de Nyquist représentant l'impédance de Warburg et l'impédance de Nernst.

I. 4. 3. 5 Circuit équivalent de Randles

Le modèle de Randles tient compte de la cinétique de transfert de charge décrite par l'équation de Butler-Volmer.

Dans le cas d'une couche de diffusion de grande épaisseur, l'impédance totale de l'électrode est équivalente à celle du circuit de Randles, présenté sur la figure I.7. Si R_e correspond à la résistance de l'électrolyte entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et que C_{dc} désigne la capacité de la double couche, l'impédance de ce circuit s'exprime par la fonction :

$$Z = R_e + Z_F \frac{-j/\omega C_{dc}}{Z_F - j/\omega C_{dc}}$$

Avec $Z_F = R_t + Z_W$

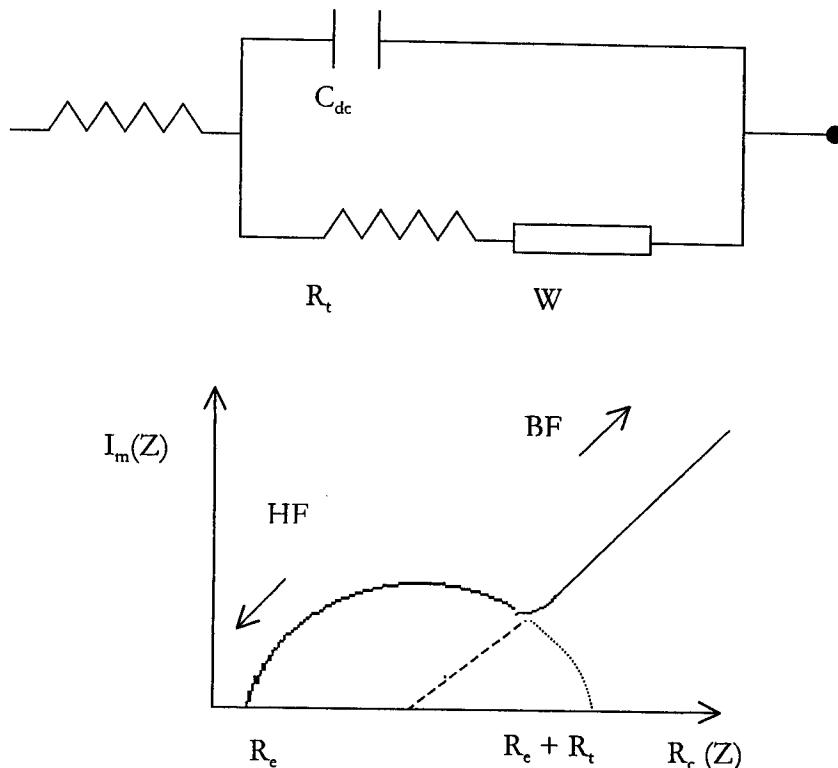


Figure I. 7. Impédance électrochimiques et circuit équivalent de Randles dans le cas d'une couche de diffusion d'épaisseur infinie.

Dans le cas d'une couche d'épaisseur mince, le diagramme de Nyquist représentant l'impédance du circuit équivalent de Randles est donné sur la figure I. 8.

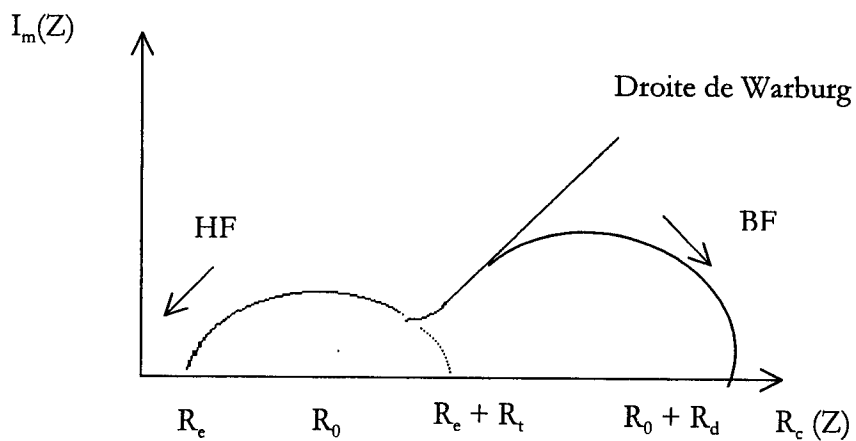


Figure I. 8. Impédance électrochimique et circuit équivalent dans le cas d'une couche de diffusion d'épaisseur finie.

I. 4. 3. 6 Contribution des cinétiques de recouvrement :

Lorsque dans les mécanismes intervenant à l'interface sont impliquées des relaxations de recouvrement (inhibiteurs, dépôts) la partie du tracé qui correspond à la diffusion est en général plus ou moins masquée. [49].

Le tracé basse fréquence dû à un processus de recouvrement (Z_θ) peut avoir des formes très complexes faisant intervenir des composantes inductives ou capacitives dans l'expression et ceci selon les valeurs de b_a , b_c , K_1 , K_2 .

Un exemple schématique d'un tel diagramme et son circuit équivalent est donné sur la figure I. 9.

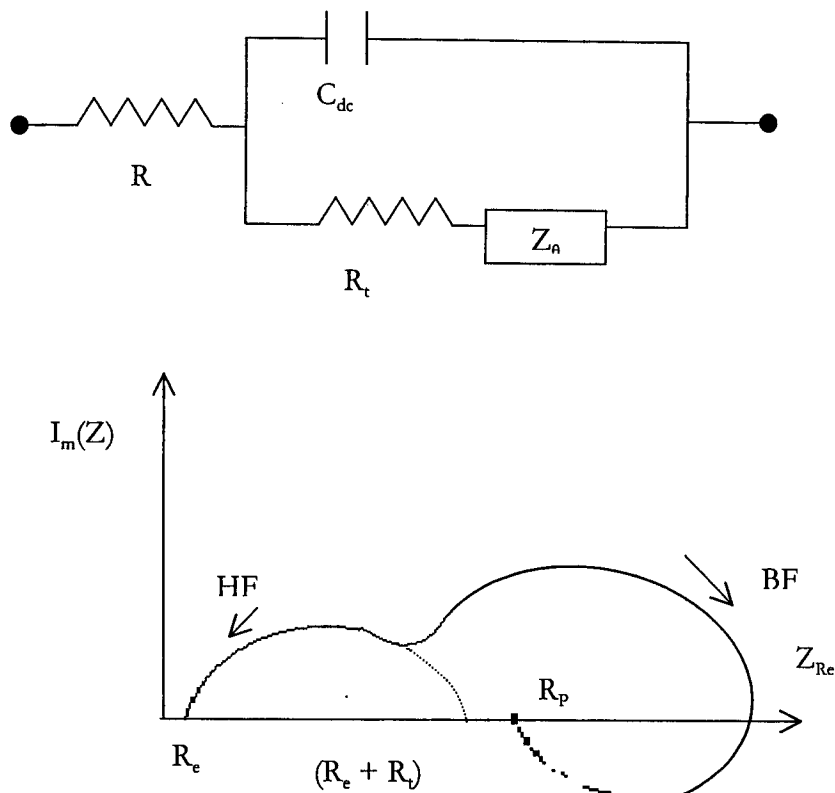


Figure I. 9. Impédance électrochimique et circuit équivalent en présence de relaxation de recouvrement (Z_θ).

I. 4. 3. 7 Dispersion de l'impédance

Dans les exemples de base présentés précédemment, le demi-cercle capacitif hautes fréquences qui permet de déterminer R_t est représenté par un demi-cercle géométriquement parfait.



En pratique, on rencontre plus souvent un demi-cercle plus ou moins « déprimé ». Cette observation a donné lieu à différentes interprétations suivant que l'on considère que l'ensemble du diagramme est désaxé ou pas par rapport à l'axe des réels.

Dans la première éventualité, une possibilité d'extrapolation a été suggérée à partir de l'axe constituant le premier quadrant haute fréquence et qui permet de retrouver le centre désaxé d'un demi-cercle parfait, donc de recalculer l'ensemble du tracé sur ce nouvel axe. On détermine ainsi une valeur extrapolée R'_t de la résistance de transfert " Correction de Cole-Cole" figure I. 10.

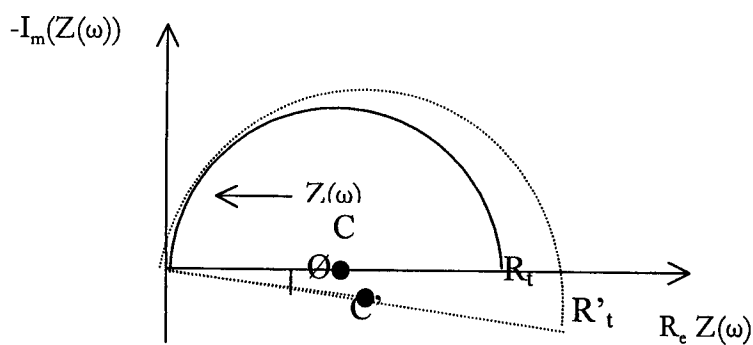


Figure I. 10. Correction de Cole-Cole.

Toutefois cette interprétation est très controversée. Actuellement on attribue la dispersion à la rugosité de la surface [49,50]. Par conséquent, lors des simulations on utilise une CPE (élément à phase constante) à la place d'une capacité pure C. Cette CPE est fonction de la fréquence par l'intermédiaire d'une puissance n , où n est habituellement compris entre 0 et 1 (le cas d'une capacité pure correspond à une valeur de n égale à 1). Son impédance s'écrit :

$$Z = 1/Y_0 (j \omega)^{-n}.$$

Dans cette expression, n est corrélié à l'angle de rotation \emptyset du cercle capacitif autour de l'axe des réels par la relation :

$$\emptyset = (1 - n) \frac{\pi}{2}$$



où Y_0 est une constante réelle indépendante de la fréquence, égale à R dans le cas d'une résistance ($n=0$) et à C dans le cas d'une capacité ($n = 1$).

I.4.3.8 Discussion sur les apports théoriques des mesures d'impédance

L'analyse de la réponse d'une interface montre que pour les principales situations cinétiques envisageables, avec l'une et l'autre des deux réactions élémentaire de la corrosion, les processus qui contribuent à faire varier l'impédance faradique Z_F dans le domaine des basses fréquences, sont précisément les mêmes que ceux qui éloignent la caractéristique stationnaire des lois exponentielles utilisées pour établir la formule de Stern et Geary.

Une détermination classique de i_{corr} utilisant R_p (mesure en polarisation linéaire continue à très basse fréquence) risque donc d'intégrer d'autres mécanismes de polarisation qui interviennent en plus du transfert de charge. Si c'est effectivement le cas on est ramené aux mêmes inconvénients présentés par la première méthode de Stern (tracé des courbes de polarisation) et alors on ne peut calculer i_{corr} en associant à R_p des coefficients cinétiques qui relèvent uniquement du transfert de charge.

Sur ce dernier point le principal apport des mesures d'impédance est de pouvoir séparer les composantes de R_p pour retenir la seule composante (R_t) qui soit compatible, quel que soit le système et sa situation cinétique avec la formule générale de Stern [48].

$$i_{\text{corr}} = \frac{1}{2,303} \cdot \frac{b_a b_c}{b_a + b_c} \cdot 1/R_t$$

Dans le cas assez rare où il n'y a pas d'influence sensible des recouvrements θ_i au potentiel de corrosion, l'inverse de la pente de la courbe $i_s(E)$ se confond avec R_t , mais en général c'est bien R_t qu'il faut mesurer pour atteindre i_{corr} .

Références

- [1] I.L.Rozenfel'd, Zamedliteli Korrozii v neutral' nykh Sredakh (corrosion Inhibitors In Neutral Media), Moscow: Akad, Nauk SSSR, 1953.
- [2] ISO (standard), 8044, 1986.
- [3] R.S.Thornhill, Ind.Eng.Chem., 37 (1945)706.
- [4] N.Häckerman et H.R.Schmidt, Corrosion, 5 (1949) 237.
- [5] Y.I.Kuznetsov, Protection of Metals, 38 (2002) 103.
- [6] U.R.Evans, Metalllic Corrosion, Passivity and Protection, London: E.Arnold, 1937.
- [7] L.Antropov, Electrochimie théorique, Moscow: Ed. Mir, 1979.
- [8] H.Kaeshe et N.Hackerman, J.Electrochem.Soc., 105 (1958) 191.
- [9] Z.Szklanska-Smalowska et M.Kaminshi, Corros. Sci., 13 (1973) 1.
- [10] V.Jovancievic, B.Yang et J.O'M.Bockris, J.Electrochem.Soc., 135 (1988) 94.
- [11] L.Antropov, Corros. Sci., 7 (1967) 607.
- [12] I.L.Rosenfeld, Corros. Inhibitors, Mc Graw Hill, New York, 1981.
- [13] G.Blyholder, Modern Aspect of Electrochemistry, N° 8 p 5 édité par J.O'M.Bockris et B.E. Conway, Plenum Press, New York, 1972.
- [14] I.Fleming, Frontier orbitals and organic chemical reactions, J.Willey 1987.
- [15] L.P.Hammett, Physical Organic Chemisty, Mc Graw-Hill, New York, 1940.
- [16] R.Pearson, J.Am.Chem.Soc., 85 (1963) 3533.
- [17] K.Aramaki et H.Nishihara, Proc. 6th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ferrara, 1985, vol.1 p 67.
- [18] S.M. Reshetnikov, Inhibitory kislotoi korrozii netallov (In hibitors of Acidic Corrosion of metals), Khimiya, Leningrad, 1986.
- [19] Yu.I.Kuznetsov et L.P.Podgornova, Itogi Nauki Tekh, Ser, Korroz.Zashch.Korroz., 15 (1989) 132.
- [20] Yu.I.Kuznetsov, Zashch.Met., 30 (1994) 341.
- [21] K.Aramaki, Proc.5 th. European Syn. Corr. Inh, Ferrara (1980) p.267
- [22] K.Aramaki, T.Mochizuki et H.Nishihara, J. Electrochem. Soc., 135 (1988) 2427.

- [23] A.Frignani, C.Monticelli, G.Brunoro et G.Trabanelli, 6 th. Europ. Symp. Corro. Inh., Ferrara (1985) 1519.
- [24] A.G.Gadallal, M.W.Badawy, H.H.Rebam et M.M.Abouromia, J.Appel.Electrochem., 19 (1989) 928.
- [25] V.Carrasiti, F.Zucchi et G.Trabanelli, 3 th Europ. Symp. Corros. Inh. Ferrara (1970) 525.
- [26] G.Trabanelli, F.Zucchi, G.Gullini et V.Carrasiti, Werks. And Korros., 20 (1968) 407.
- [27] F.Zucchi, G. Trabanelli et G. Gullini, Electrochimica Metallorm., 3 (1968) 407.
- [28] M.Dupart et F.Dabosi, 5 th. Europ. Symp. Corr. Inh., Ferrara (1970) 81.
- [29] E.Mc.Cafferty, Corrosion Control by Coatings, H.Leidhasin Editor, Science Press, Pruceton (1979) p 279.
- [30] G. Trabanelli, Corrosion Mechanisms, F.Mansfeld Editor, Marcel Dekker, New York (1987) p 119.
- [31] A.N.Frumkin, J.Phys. Chem., 116 (1928) 46.
- [32] H. Dhar, B. Conway et K.Joshi, Electrochim. Acta, 18 (1973) 789.
- [33] A.El-Awady, B. Abd El-Naby et G. Aziz, J. Electrochem. Soc., 139 (1972) 2150.
- [34] A.El-Awady, B. Abd El-Naby et G. Aziz, M.Khelifa et H. Al-Ghamedy, Int. J. Chem., 1 (1990) 169.
- [35] F-Z. Myllins, Metallk., 14 (1922) 233.
- [36] A. M. Shams El-Din et J.M. Abd. Elkader, Oberflach/Surface, 18 (1977) 11.
- [37] W.Neil et C.Garrard, Corros. Sci., 36 (1994) 837.
- [38] W.M.Carrol et C.B.Breslin, Corros Sci., 33 (1992) 1161.
- [39] C.B. Breslin, L.P.Friery et W.M. Carrol, Corros. Sci., 36 (1944) 85.
- [40] M.Dupart, F.Dabosi, F.Moran et S.Rocher, Corrosion, 37 (1981) 262.
- [41] A. Bonnel, F.Dabosi, C.Deslouis, M. Dupart, M.Keddam et B. Tribollet, J. Electrochemm. Soc., 130 (1983) 753.
- [42] D.Landolt, Corrosion et Chimie de surfaces des métaux. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1993.

- [43] J. Barralis et G.Maeder, *Métallurgie*, Ed. Communications actives, Paris, 1982.
- [44] C. Gabrielli et M. Keddam, *Electrochim. Acta*, 19 (1974) 355.
- [45] A. Caprani, I. Epelboin, Ph. Marcel et H. Takenouti, *Proc. 4 th. Eur. Symp. Corr. Inh, Ferrara (1975)* 517.
- [46] I. Epelboin, M. Keddam et H. Takenouti, *J. Appl. Electrochem.*, 2 (1972) 71.
- [47] M. Ajmal, J. Rawat et M.A. Quraishi, *Br. Corros. J.*, 34 (1999) 220.
- [48] W.J. Lorenz et F. Mansfeld, *Corros. Sci.*, 21 (1981) 647.
- [49] B.A. Boukamp, *Software Equivert*, 4.5, 1993.
- [50] F.Mansfeld, W.Kendug et J.W. Lorentz, *J. Electrochem. Soc.*, 132 (2) (1985) 290.

CHAPITRE II

SYNTHESE ET ETUDE DE L'EFFET D'INHIBITION DU N-PHENYL DIHYDRAZIDE OXALIQUE ET DU N- PHENYLHYDRAZINE N'-PHENYLTHIOSEMICARBAZIDE OXALIQUE VIS-A-VIS DE LA CORROSION D'UN ACIER DOUX EN MILIEU HCl 1M

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

Nous avons étudié l'influence de deux hydrazides sur le taux d'inhibition de la corrosion de l'acier dans HCl 1M puis nous avons calculé certaines valeurs thermodynamiques relatives aux processus d'adsorption et de dissolution. L'effet des ions iodure sur l'inhibition de la corrosion de cet acier en présence du PHPTO a été également étudié.

Pour réaliser cette étude, nous avons utilisé la mesure des pertes de masse, de la résistance de polarisation ainsi que le tracé des courbes intensité-potentiel.

II. 1 Etude de l'addition du N-Phenylhydrazide N'-Phenylthiosemicarbazide oxalique

II. 1. 1 Introduction

Les premières études concernant l'adsorption des composés organiques à partir des solutions électrolytiques ont été réalisées en utilisant des électrodes de mercure [1,2]. Ces études ont montré que l'adsorption des substances étudiées sur la surface du mercure obéit généralement à l'une des isothermes suivantes [3] :

- Frumkin.
- Hill de Boer.
- Parsons.

L'étude de l'adsorption des composés organiques sur les surfaces métalliques trouve son importance dans le fait que des inhibiteurs organiques sont utilisés comme moyens de protection contre la corrosion en milieux acides lors par exemple du décapage acide, du nettoyage industriel et du détartrage acide. Les données existantes montrent que la plupart des composés organiques agissent par adsorption à la surface du métal.

L'adsorption des inhibiteurs est influencée par la nature et la charge superficielle du métal, par le type d'électrolyte agressif et par la structure chimique des inhibiteurs. Les principaux types d'interactions entre l'inhibiteur et la surface métallique sont l'adsorption physique et la chimisorption. L'influence des composés organiques contenant l'azote tels que les amines en milieu acide a été largement étudiée [4-9]. Usuellement, les inhibiteurs contenant le soufre tels que les sulfides [10], les sulfoxydes [11] et les thiourées [12] sont très employés en milieu acide sulfurique. Dans ce contexte, il est très intéressant de noter que les composés organiques type thiosemicarbazide se sont avérés de bons inhibiteurs de corrosion [13-18].

Le but de ce travail est d'étudier le rôle joué par un composé organique type thiosemicarbazide nouvellement synthétisé, le N-phénylhydrazide N'-phénylthiosemicarbazide oxalique, sur l'inhibition de la corrosion d'un acier doux en milieu HCl 1M.

II. 1. 2 Conditions expérimentales

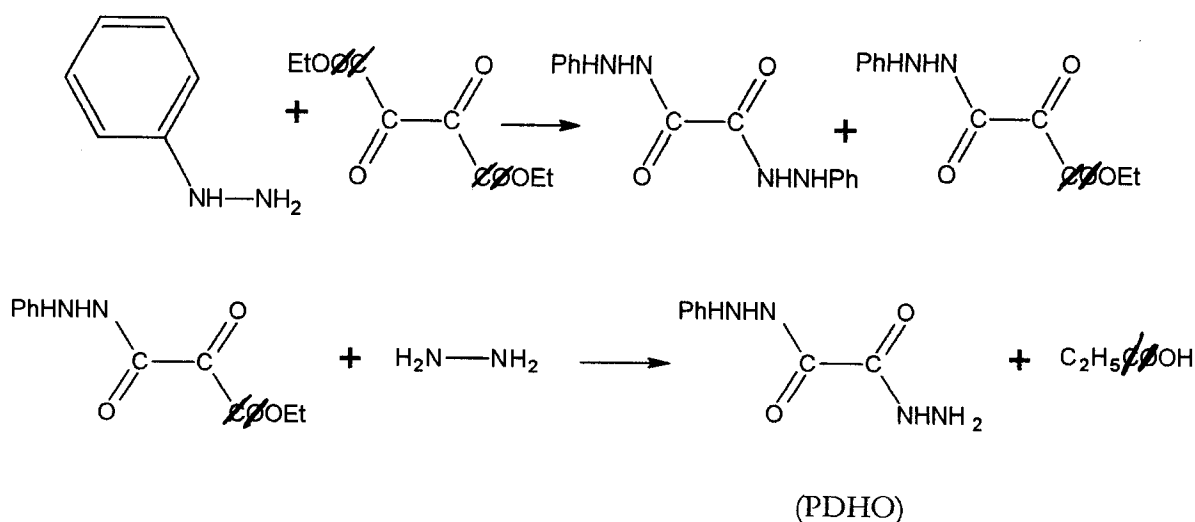
II. 1. 2. 1 Synthèse de l'inhibiteur

Préparation du N-phénylhydrazide oxalique (PDHO) :

Le PDHO a été préparé conformément à la méthode décrite dans la littérature [19] selon la réaction (1).

Préparation de l'inhibiteur :

Une solution de phénylthiocyanate (13,52g, 0,1 mole) (Merck) dans 50 ml d'éthanol absolu a été additionnée lentement à une solution de 0,1 mole de PDHO dans 150 ml d'éthanol absolu (réaction 2).



Le mélange a été porté à reflux, sous agitation, pendant 2 heures. Le produit jaune obtenu a été filtré, recristallisé dans l'éthanol et séché dans un dessiccateur.

La pureté du solide a été vérifiée et confirmée par analyses élémentaires et par spectroscopies H-RMN et IR. Rendement 92% ; *p.f.*, 204°C. Anal trouvé : C, 54,9 ; H, 05,1 ; N, 20,8. Calculé pour C₁₅H₁₅N₅O₂S : C, 54,7 ; H, 04,6 ; N, 21,2 %.

Spectre IR (cm⁻¹) : 3305, 3202, 3046, 3023, ν (N-H) ; 1679, ν (C=O) ; 1656, ν (C=O + N-H) ; 1250, 745, ν (C=S).

Donnée de ¹H-RMN, δ (ppm) : dans le DMSO-d₆ 6,69 – 7,45 (10H, m), 7,85 (1H, S), 9,72 (1H, S), 9,82 (1H, S), 10,68 (1H, S), 10,77 (1H, S).

La figure II.1 représente la structure moléculaire de l'inhibiteur PHPTO.

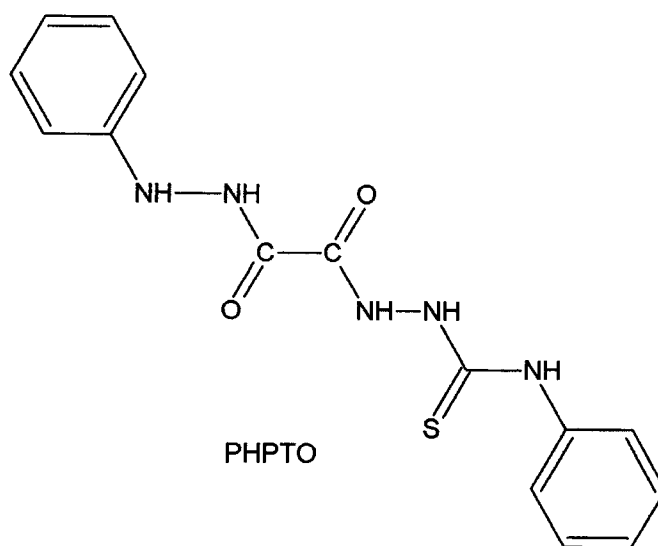


Figure II. 1 : structure moléculaire du PHPTO

II. 1. 2. 2 Matériau utilisé

Lors de cette étude, nous avons utilisé des échantillons d'acier doux dont la composition est donnée dans le tableau II. 1.

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

Elément	C	Si	S	Mn	Al	Cu	Fe
(%) massique	0,14	0,21	0,012	0,09	0,01	0,006	Balance

II. 1. 2. 3 Préparation des solutions et des échantillons

La solution d'acide chlorhydrique molaire (HCl 1M) avec ou sans inhibiteur est préparée à partir d'une solution commerciale HCl fumant à 37% (Merck) en utilisant de l'eau distillée.

La gamme utilisée pour l'inhibiteur est de 10^{-7} M à 5.10^{-4} M.

Les échantillons d'acier sont préparés, avant immersion dans les solutions, par polissage au papier abrasif jusqu'au grain 1200, puis ils sont rincés à l'eau bidistillée, dégraissés dans l'acétone et séchés à l'air ambiant avant utilisation.

II. 1. 2. 4 Mesures gravimétriques

Dans un premier temps, des échantillons d'acier sous forme de disques de diamètre égal à 30 mm et d'épaisseur de 2 mm sont simplement immergés, dans une position inclinée, dans la solution HCl 1 M. Une cellule à double paroi contenant 40 ml de solution a été utilisée. La température a été fixée à la température désirée grâce à un bain thermostaté à circulation d'eau de marque Julabo.

Après deux heures d'immersion dans HCl 1M avec et sans addition de l'inhibiteur à différentes concentrations, l'échantillon est rincé à l'eau bidistillée, lavé avec l'acétone, séché et ensuite pesé.

II. 1. 2. 5 Mesures électrochimiques

Les expériences électrochimiques sont effectuées dans une cellule en pyrex, équipée d'un montage conventionnel à trois électrodes ; l'acier ($0,95 \text{ cm}^2$) comme électrode de travail (ET), le platine comme électrode auxiliaire et une électrode au calomel Hg/Hg₂Cl₂/KCl saturé (ECS) comme électrode de référence. Cette dernière

est munie d'un capillaire de Luggin dont l'extrémité est placée en face de l'électrode de travail.

Les courbes intensité-potentiel sont obtenues en mode potentiodynamique ; le potentiel appliqué à l'échantillon varie de façon continue, avec une vitesse de balayage de 30 mV.mn^{-1} , de -700 à -300 mV . Nous avons choisi une vitesse de balayage relativement faible afin d'être en régime quasi-stationnaire. L'intensité de courant est mesuré entre l'électrode de travail et la contre électrode de platine.

Les mesures sont réalisées avec un montage comprenant un potentiostat Tacussel, type Radiomètre PGP 201, piloté par un logiciel Voltmaster 1. L'électrode de travail, sous forme d'un disque est disposée face à l'électrode auxiliaire, la surface active étant de $0,95 \text{ cm}^2$. La solution est désaérée par barbotage d'azote de haute pureté. Avant le tracé des courbes, l'électrode de travail est maintenue à son potentiel d'abandon pendant 60 minutes.

La détermination de la résistance de polarisation R_p , s'est faite dans les mêmes conditions que le tracé des courbes de polarisation. La mesure est réalisée dans un intervalle de potentiel de $\pm 15 \text{ mV}$ centré au potentiel d'abandon.

Un bain thermostaté a été utilisé pour maintenir la température de la solution constante.

II. 1. 3 Résultats et discussions

II. 1. 3. 1 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.

L'efficacité inhibitrice est évaluée par l'intermédiaire de la mesure des vitesses de corrosion avec et sans ajout de l'inhibiteur. Le taux d'inhibition P est calculé par la relation classique suivante :

$$P \% = \frac{W_0 - W_{inh}}{W_0} \times 100$$

où W_0 et W_{inh} sont respectivement les valeurs de la vitesses de corrosion ($\text{mg.cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) en absence et en présence de l'inhibiteur.

Le tableau II.2 résume les valeurs de l'efficacité inhibitrice obtenues par gravimétrie à différentes concentrations en PHPTO dans HCl 1M. Nous remarquons, d'après ce tableau, que le PHPTO inhibe la corrosion de l'acier dans le milieu considéré 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 égale à 93,7 % à 5.10^{-4} M.

Tableau II. 2. Valeurs de l'efficacité inhibitrice du PHPTO à différentes concentrations dans HCl 1 M obtenues par gravimétrie à 25°C.

C (M)	P (%)
0	—
10^{-7}	45,3
10^{-6}	62,5
10^{-5}	78,1
5.10^{-5}	84,3
10^{-4}	92,1
5.10^{-4}	93,7

II. 1. 3. 2 Mesures électrochimiques

Les courbes de polarisation cathodique et anodique de l'acier en milieu HCl 1M à 25 °C et à différentes concentrations en PHPTO sont représentées dans la figure II. 2.



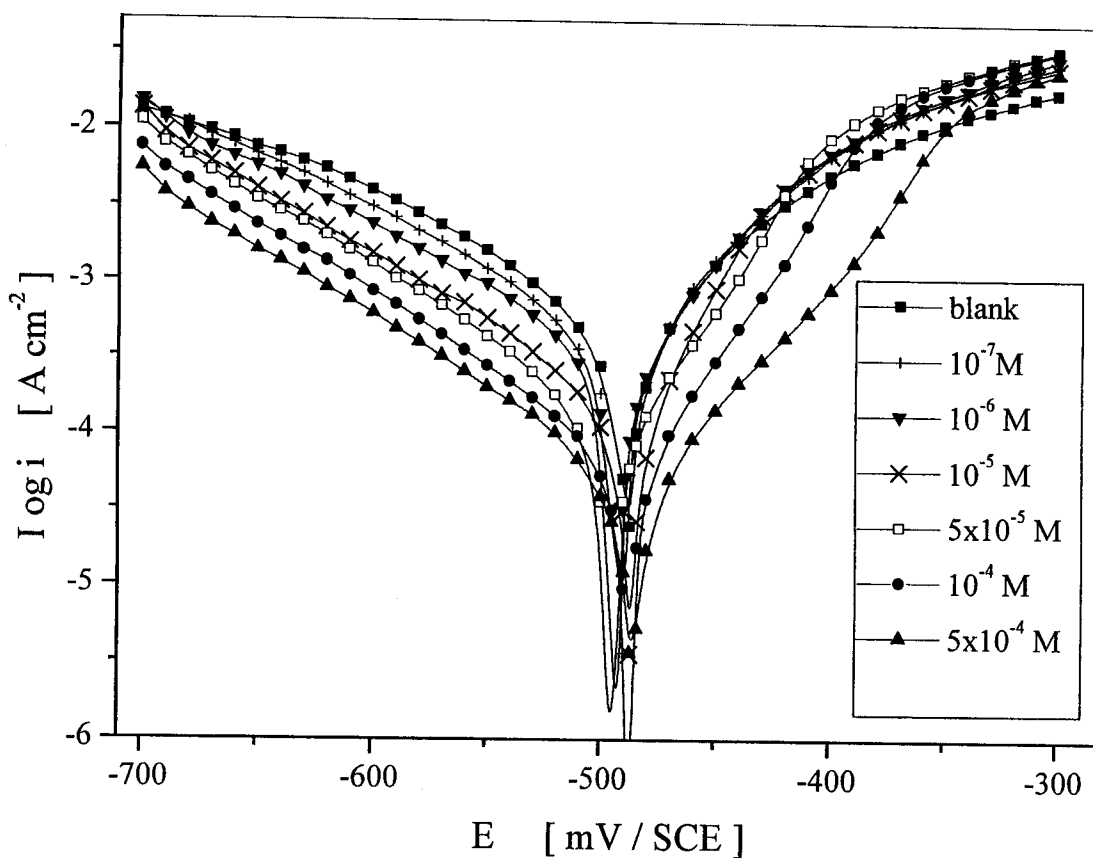


Figure II. 2 Courbes de polarisation de l'acier dans HCl 1 M sans et avec addition du PHPTO à différentes concentrations et à 25°C.

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

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

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

Tableau II. 3 Paramètres électrochimiques de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition du PHPTO à différentes concentrations et à 25°C.

C (M)	$E_{\text{corr.}}$ (mV/SCE)	b_c (mV/dec)	$i_{\text{corr.}}$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	$P_{i_{\text{corr.}}}$ (%)	R_p ($\Omega.\text{cm}^2$)	P_{R_p} (%)
0	-488	129	717	—	40	—
10^{-7}	-490	126	426	40,5	64	37,5
10^{-6}	-492	120	316	57,9	76	47,3
10^{-5}	-487	116	171	76,0	106	62,3
5.10^{-5}	-491	114	154	78,5	144	72,2
10^{-4}	-488	113	78	89,0	224	82,1
5.10^{-4}	-487	114	57	92,0	341	88,3

Nous remarquons d'après la figure II. 2 et le tableau II. 3 qu'en présence de l'inhibiteur :

- Les valeurs du potentiel de corrosion sont très légèrement déplacées. Cette observation montre clairement que le PHPTO peut être classé comme inhibiteur de corrosion mixte.
- Les valeurs des pentes de Tafel cathodiques varient dans l'intervalle 113-126 mV/décade, ce qui nous permet de supposer que ces valeurs restent constantes en absence et en présence de l'inhibiteur. Ceci indique 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. Un comportement de ce type a été également observé dans de nombreux travaux. Nous pouvons citer, à titre d'exemple, le comportement de l'acier dans l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique contenant 1, 3, 4 – oxadiazoles 2, 5 disubstitués [20].
- L'addition du PHPTO au milieu corrosif conduit à une diminution des densités de courant cathodique d'autant plus prononcée que la concentration en inhibiteur augmente.
- Dans le domaine anodique, la présence du PHPTO en milieu HCl 1M se traduit également par une diminution des densités de courant anodique. De plus, nous constatons d'après la figure II. 2 et pour les hautes concentrations de PHPTO, la présence de deux portions linéaires. Dans la région des faibles potentiels de

polarisation (faibles surtensions anodiques), la densité de courant anodique augmente avec le potentiel anodique appliqué avec une pente b_{a1} . Lorsqu'un potentiel E_u est dépassé (valeur comprise entre -350 et -450 mV/ECS), la densité de courant anodique croît rapidement et l'acier se dissout avec une pente égale à b_{a2} dans la région des surtensions élevées. Ce comportement a été largement documenté dans le cas du fer dans des solutions de HCl [21-24]. La croissance rapide du courant anodique, après le potentiel E_u , est attribuée à la désorption des molécules du PHPTO adsorbées à la surface du métal. Ceci indique clairement que le mode d'inhibition du PHPTO dépend du potentiel d'électrode.

Dans ce cas, le phénomène d'inhibition observé est généralement décrit comme étant dû à la formation d'une couche bidimensionnelle d'inhibiteur adsorbé à la surface de l'électrode [25]. Notons dans ce contexte que le potentiel E_u qui est défini comme étant le potentiel de désorption est symbolisé par E_1 dans l'article de Bartos et Hackerman [21] et par E_d dans les travaux de Bentiss et al [26].

- Les densités de courant de corrosion diminuent d'une façon très importante en présence de l'inhibiteur.
- L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration et atteint approximativement 92% à $5 \cdot 10^{-4}$ M.

La technique de la polarisation linéaire a été réalisée dans HCl 1M en absence et en présence du PHPTO à différentes concentrations.

La figure II. 3 représente les courbes de polarisation de l'acier dans HCl 1M au voisinage du potentiel de corrosion sans et avec addition du PHPTO à différentes concentrations.

Dans ces conditions l'efficacité ($P_R\%$) est déterminée par la relation suivante :

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

Les valeurs de la résistance de polarisation de l'acier dans les milieux considérés ainsi que celles de l'efficacité inhibitrice qui en découlent sont données aussi dans le tableau II. 3 dont l'analyse nous permet de constater que R_p et $P\%$ augmentent avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur pour atteindre respectivement $341 \Omega \text{ cm}^2$ et 88% à $5 \cdot 10^{-4}$ M.

Enfin, notons que les efficacités inhibitrices estimées par la polarisation potentiodynamique et la polarisation linéaire sont en bon accord particulièrement aux concentrations élevées.

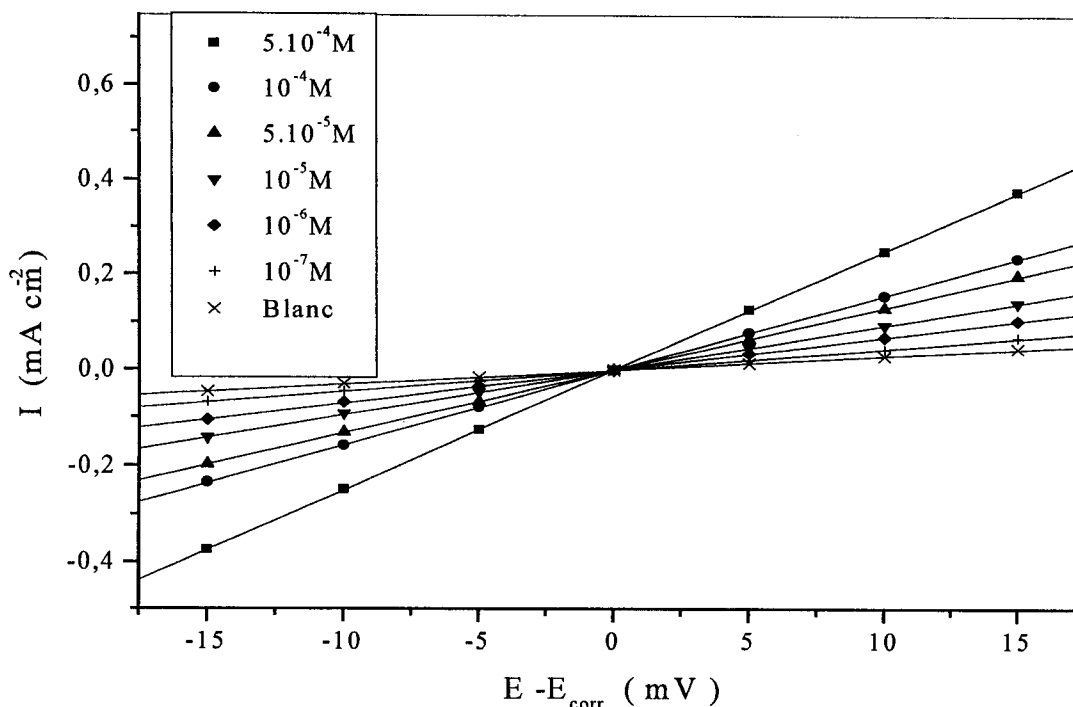


Figure II. 3 Courbes de polarisation tracées au voisinage du potentiel de corrosion de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition du PHPTO à différentes concentrations et à 25°C .

II. 1. 3. 3 Isothermes d'adsorption

L'inhibition de la corrosion des métaux par les composés organiques est expliquée par leur adsorption. Cette dernière est décrite par deux principaux types d'adsorption : l'adsorption physique et la chimisorption. Elle dépend de la charge du métal, de sa nature, de la structure chimique du produit organique et du type d'électrolyte. Il est généralement admis, que le processus d'adsorption chimique met en jeu un transfert ou un partage d'électrons entre les molécules de l'inhibiteur et les orbitales "d" insaturées de la surface du métal permettant de former, respectivement, des liaisons datives et des liaisons covalentes. Le transfert d'électrons se fait généralement par l'intermédiaire des orbitales des molécules

organiques ayant des électrons faiblement liés, mais il peut avoir lieu également via les électrons π des molécules possédant des liaisons multiples ou des noyaux aromatiques. Ce transfert est renforcé par la présence d'hétéroatomes ayant des paires d'électrons libres. Il est intéressant de souligner dans ce contexte que les inhibiteurs organiques sont des composés possédant au moins un groupement fonctionnel considéré comme le centre actif de la chimisorption.

Il a été montré précédemment que le PHPTO agit par simple blocage des sites actifs. Ainsi, la vitesse de corrosion apparente de l'acier inhibé est proportionnelle au rapport de la partie de la surface couverte, θ , et de celle non couverte ($1 - \theta$) par l'inhibiteur.

Le taux de recouvrement θ pour différentes concentrations de l'inhibiteur en milieu acide est évalué par les mesures électrochimiques et par la gravimétrie en utilisant les équations :

$$\theta = 1 - \frac{i'_{corr}}{i_{corr}}, \quad \theta = 1 - \frac{R'_p}{R_p}$$

et

$$\theta = 1 - \frac{W_{inh}}{W_0}$$

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

$$\theta = \frac{Kc}{Kc+1}$$

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

Le réaménagement de cette équation donne :

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C$$

La figure II. 4 montre que la variation du rapport $\frac{C}{\theta}$ en fonction de la concentration en inhibiteur (en utilisant les différentes méthodes d'investigation) est linéaire. Ceci indique que l'adsorption du PHPTO sur la surface de l'acier en milieu HCl 1M suit l'isotherme de Langmuir. La déviation des valeurs des pentes des droites trouvées par rapport à l'unité (quoique très proches de l'unité) est attribuée à l'existence des

interactions entre les espèces adsorbées sur la surface du métal qui ne sont pas prises en compte lors de la dérivation de l'équation décrivant le modèle d'isotherme de Langmuir.

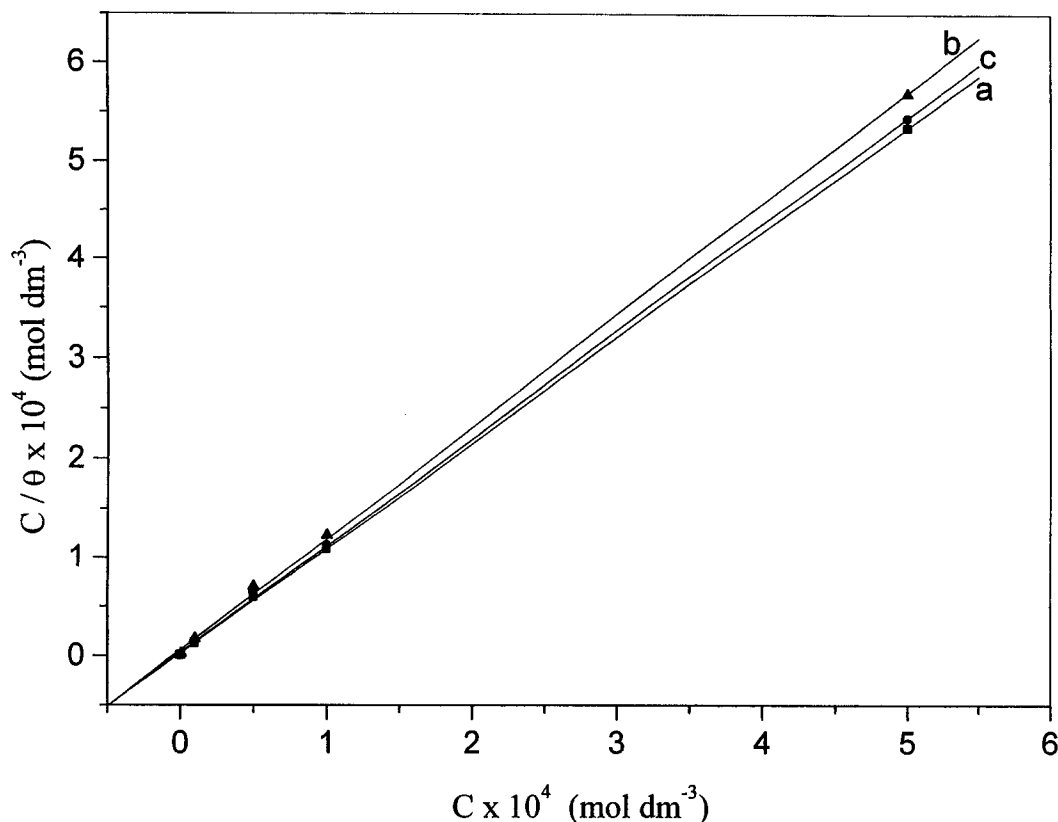


Figure II. 4 Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans HCl 1M à différentes concentrations en PHPTO obtenu par : gravimétrie (a) ; résistance de polarisation (b) et polarisation potentiodynamique (c).

Il est connu que l'interaction entre les molécules organiques adsorbées sur les sites cathodiques ou anodique de la surface du métal et possédant des groupes ou atomes polaires joue un rôle crucial dans le phénomène d'adsorption. Cette interaction peut être répulsive ou attractive.

La valeur du coefficient d'adsorption obtenue en extrapolant la droite à l'axe $\frac{C}{\theta}$ (mesures gravimétriques) est $K = 4,6 \cdot 10^5 \text{ l/mole}$.

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

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

La valeur trouvée est égale à - 42,21 kJ/mole.

Généralement, pour ΔG_{ads} supérieure à -20 kJ.mol^{-1} , cette énergie correspond aux interactions entre les molécules chargées et les charges du métal (physisorption). En revanche, lorsque ΔG_{ads} est inférieure à -20 kJ/mole , elle correspond à un transfert de charges entre les molécules d'inhibiteur et la surface du métal en formant des liaisons covalentes ou de coordination [27-31]. Dans notre cas, la valeur de ΔG_{ads} trouvée par le "PHPTO laisse supposer que ce dernier est chimisorbé.

Par ailleurs, le tracé de θ en fonction de $\log C$ donne des droites, figure II. 5.

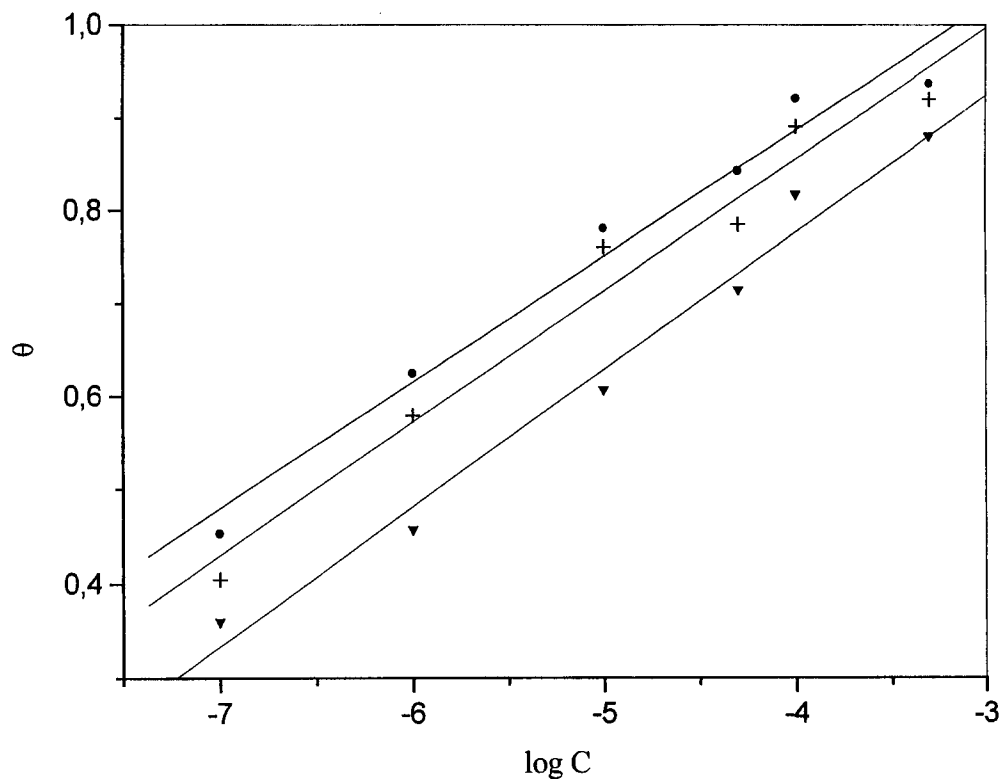
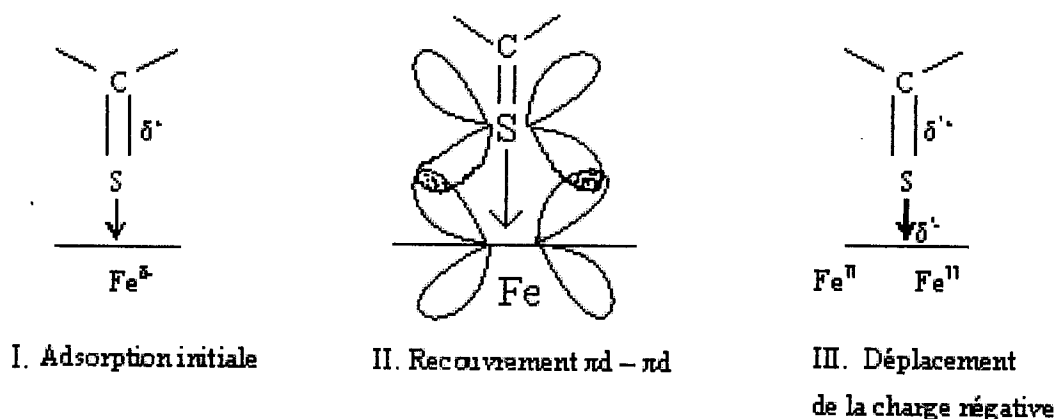


Figure II. 5 Modèle de l'isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier dans HCl 1M à différentes concentrations en PHPTO obtenu par : gravimétrie (◆) ; polarisation potentiodynamique (x) et résistance de polarisation (▼).

Ce résultat montre que l'adsorption du PHPTO sur la surface de l'acier en milieu HCl vérifie aussi le modèle de l'isotherme de Temkin. Cette observation suppose que l'inhibiteur est adsorbé chimiquement sur la surface du métal.

Le partage d'électrons se fait grâce à la présence d'une double liaison de l'atome S qui est un centre d'adsorption [32] et les électrons π . L'atome du soufre possède des orbitales "d" vacantes qui sont compatibles avec celles de l'atome du métal. Les électrons π présents se recouvrent avec les orbitales d et forment des liaisons $\pi d - \pi d$. Par conséquent, il y aura une diminution de la charge résiduelle positive de l'atome du soufre et celle négative de l'atome du fer qui sera accompagnée par la stabilisation de la liaison covalente initiale [32].

L'adsorption de l'inhibiteur peut être représentée schématiquement de la manière suivante :



Ce schéma montre que la stabilité de la liaison dépend de la densité d'électrons π sur le centre d'adsorption.

En somme, nous pouvons avancer que le mécanisme d'inhibition de corrosion plausible de l'acier dans HCl peut être déduit à partir du processus d'adsorption. Dans les solutions acides, l'inhibiteur sous investigation peut exister sous forme cationique et par conséquent, peut être adsorbé sur les sites cathodiques de l'acier réduisant ainsi la vitesse de l'évolution de l'hydrogène. L'inhibiteur sous sa forme protonée peut être adsorbé sur la surface métallique via les ions chlorure adsorbés spécifiquement et qui agissent comme un pont entre la surface du métal et l'électrolyte [33,34]. D'autre part, l'adsorption du PHPTO sur les sites anodiques à

travers les doublets électroniques libres des atomes de l'azote et du soufre et à travers les électrons π des groupes C=S et phényle réduit de manière significative la dissolution anodique de l'acier. Toutefois, pour plus d'éclaircissement l'utilisation de l'XPS serait fortement utile.

II. 1. 3. 4 Influence de la température

La température est l'un des facteurs pouvant modifier à la fois le comportement des inhibiteurs et des substrats dans un milieu agressif donné. Les composés organiques ou les complexes formés peuvent se dissoudre plus facilement quand la température augmente. L'augmentation de la température peut ainsi provoquer un affaiblissement de la résistance à la corrosion de l'acier [35]. Elle peut également inverser l'action de plusieurs facteurs par exemple, une élévation de température fait augmenter la vitesse de diffusion et uniformise les surfaces, empêchant l'apparition des zones cathodiques et anodiques bien distinctes.

Dans l'objectif d'examiner l'influence de ce paramètre sur l'efficacité inhibitrice du PHPTO, nous avons réalisé, dans un intervalle de température allant de 25 à 55 °C, des mesures électrochimiques stationnaires en mode potentiodynamique et des mesures gravimétriques. Nous avons donc tracé les courbes de polarisation de l'acier sans et avec ajout de $5 \cdot 10^{-5}$ M de PHPTO (figures II. 6 et II.7).

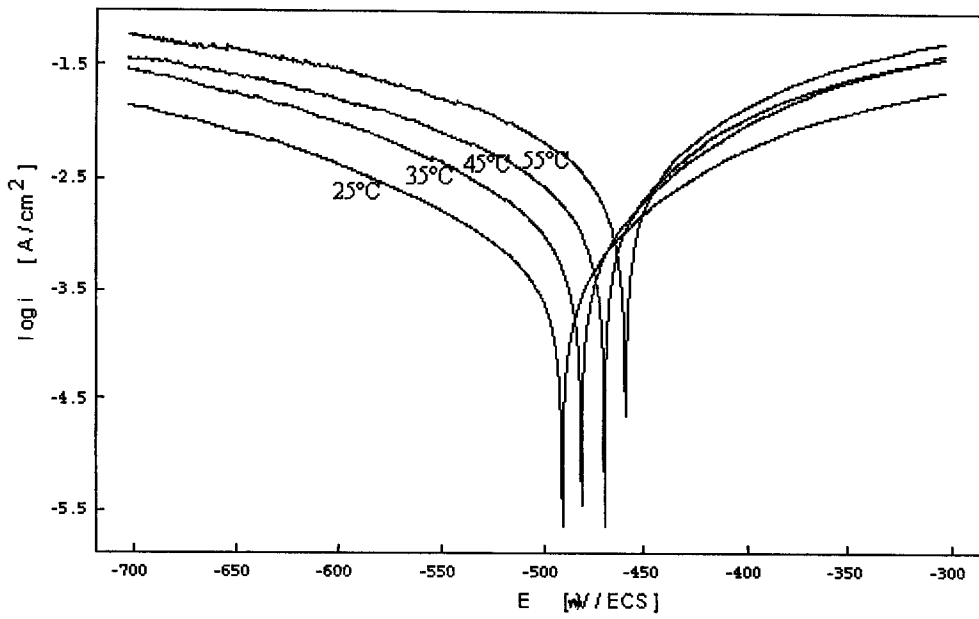


Figure II. 6 Effet de la température sur les courbes de la polarisation de l'acier en milieu HCl 1M.

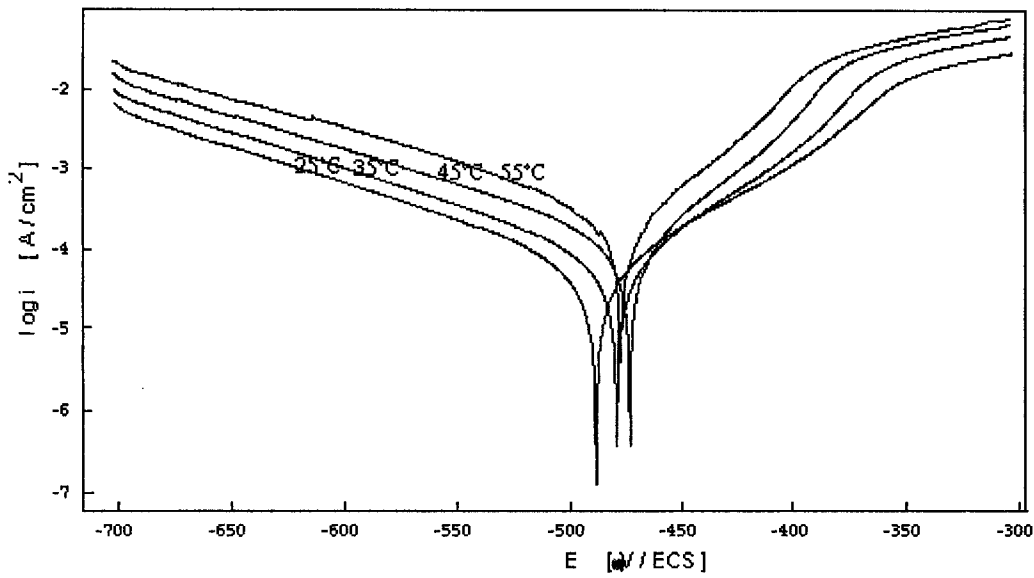


Figure II. 7 Effet de la température sur les courbes de polarisation de l'acier en milieu HCl 1M en présence du PHPTO $5 \cdot 10^{-4}$ M.

Les valeurs électrochimiques associées à ces mesures sont rassemblées dans les tableaux II.4 et II 5.

Tableau II. 4 Influence de la température sur les paramètres électrochimiques de l'acier en milieu HCl 1M

Température (°C)	$E_{\text{corr}}/\text{ECS}$ (mV)	b_c (mV/dec)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	R_p ($\Omega.\text{cm}^2$)
25	- 488	129	717	40
35	- 479	145	1400	21
45	- 468	180	2933	11
55	- 458	- 205	5529	6

Tableau II. 5 Influence de la température sur l'efficacité inhibitrice et les paramètres électrochimiques en milieu HCl 1M en présence de 5.10^{-5} M de PHPTO

Température (°C)	$E_{\text{corr}}/\text{ECS}$ (mV)	b_c (mV/dec)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	R_p ($\Omega.\text{cm}^2$)
25	- 491	114	154	144
35	- 476	115	162	110
45	- 475	125	341	89
55	- 467	133	758	38

Nous observons que :

- Les courbes de polarisation cathodiques sont presque parallèles, la petite variation de la valeur de la pente cathodique est due au fait que cette dernière dépend de la température selon la relation $b_c = \frac{2,303RT}{(1-\alpha)nF}$. Ce résultat montre que la réduction de H^+ à la surface de l'acier se fait selon le même mécanisme d'activation pure dans tout le domaine de température exploré.
- L'augmentation de la température provoque un accroissement de la densité de courant de corrosion et une diminution de la résistance de polarisation que ce soit en absence et en présence du PHPTO.

- Le potentiel de corrosion se déplace vers les valeurs positives en absence et en présence du PHPTO.

Le tableau II.6 représente l'influence de la température sur l'efficacité inhibitrice du PHPTO, à différentes concentrations, obtenue par les deux méthodes électrochimiques utilisées.

Tableau II. 6 Influence de la température sur l'efficacité inhibitrice du PHPTO à différentes concentrations obtenue par la polarisation dynamique ($P_1\%$) et la résistance de polarisation ($P_2\%$)

T (K) \ C (M)	298		308		318		328	
	$P_1\%$	$P_2\%$	$P_1\%$	$P_2\%$	$P_1\%$	$P_2\%$	$P_1\%$	$P_2\%$
$5 \cdot 10^{-5}$	78,5	72,2	88,4	80,9	88,4	87,6	86,3	84,2
10^{-4}	89,0	82,0	91,0	84,5	94,5	86,4	94,5	93,0
$5 \cdot 10^{-4}$	92,0	88,3	95,0	91,7	96,0	92,0	95,0	94,0

L'étude de ce tableau montre que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration et de la température du milieu agressif. Il est à noter toutefois que cette augmentation n'est pas importante. Cette croissance de l'efficacité inhibitrice quoique faible peut être expliquée par les caractéristiques du processus cathodique du dégagement d'hydrogène en milieu acide. En effet, la surtension du dégagement d'hydrogène diminue avec l'augmentation de la température conduisant ainsi à une élévation de la vitesse de la réaction cathodique. D'autre part, la température accélère la chimisorption de l'inhibiteur sur la surface métallique. Si ce dernier phénomène prédomine, il en résulte une augmentation de l'efficacité inhibitrice telle que celle observée dans ce travail. Notons dans ce contexte que des résultats similaires ont été trouvés par Stoyonova et al [36].

Enfin et dans le but de déterminer l'énergie d'activation du processus de corrosion, des mesures gravimétriques ont été réalisées, à différentes températures, en absence et en présence du PHPTO.

La dépendance de la vitesse de corrosion, (W) avec la température est exprimée par l'équation d'Arrhénius :

$$W = k \exp(-E_a/RT)$$

où E_a est l'énergie d'activation apparente, R la constante des gaz parfaits et k une constante.

La figure II. 8 illustre la variation du logarithme de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température absolue. Nous remarquons qu'en absence de la température de l'inhibiteur à 10^{-5} M les courbes : $\log W = f(\frac{1}{T})$ suivent la loi d'Arrhénius. Les valeurs de l'énergie d'activation déterminées à partir de ces courbes montrent que l'ajout de l'inhibiteur provoque un accroissement de E_a de 54,1 à 69 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ce résultat est en bon accord avec d'autres travaux [37,38] qui suggèrent que l'inhibition à des températures élevées est due à une grande énergie valable d'adsorption.

L'énergie d'activation a également été déterminée en utilisant les valeurs de i_{corr} tirées à partir des courbes de polarisation tracées à différentes températures. Dans ce cas la loi d'Arrhénius s'écrit :

$$i_{\text{corr}} = k' \exp(-E_a/RT)$$

La figure II. 9 présente la variation du logarithme de la densité de courant de corrosion, de l'acier dans HCl seul et en présence du PHPTO à 10^{-5} M, en fonction de l'inverse de la température absolue. Là aussi, nous remarquons que cette variation est linéaire, ce qui nous a permis de calculer les énergies d'activation apparente en absence et en présence du PHPTO qui sont respectivement 57 kJ/mol et 71 kJ/mol . Ce résultat est en bon accord avec celui trouvé par la méthode gravimétrique.

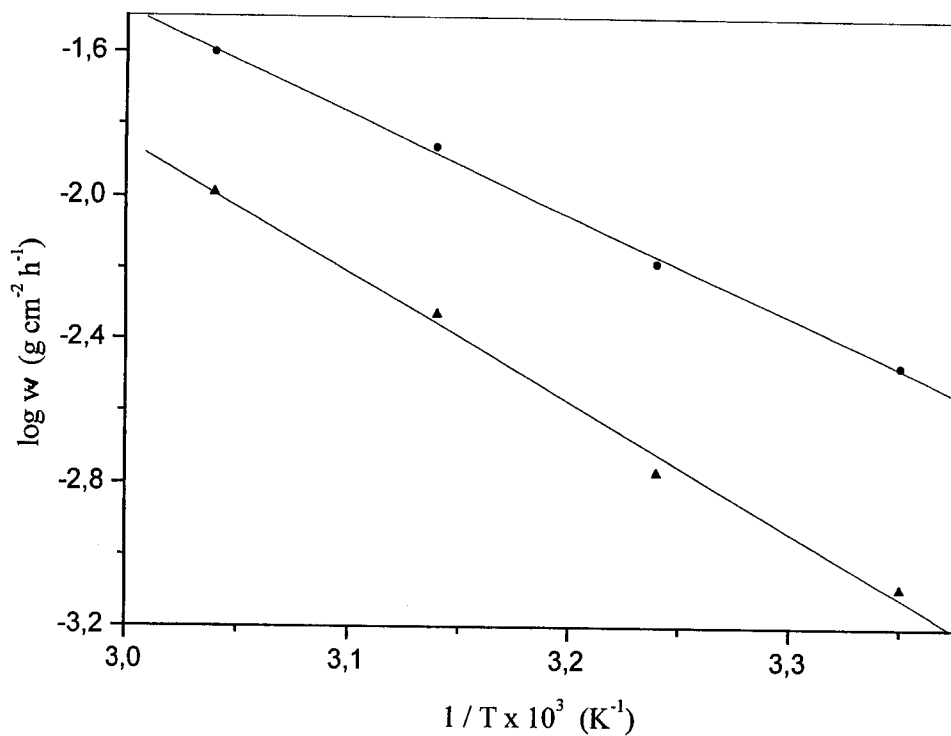


Figure II. 8 Droites d'Arrhénius sans et avec addition du PHPTO 10^{-5} M
(Gravimétrie). ♦ HCl 1M, ▲ HCl 1M + PHPTO 10^{-5} M

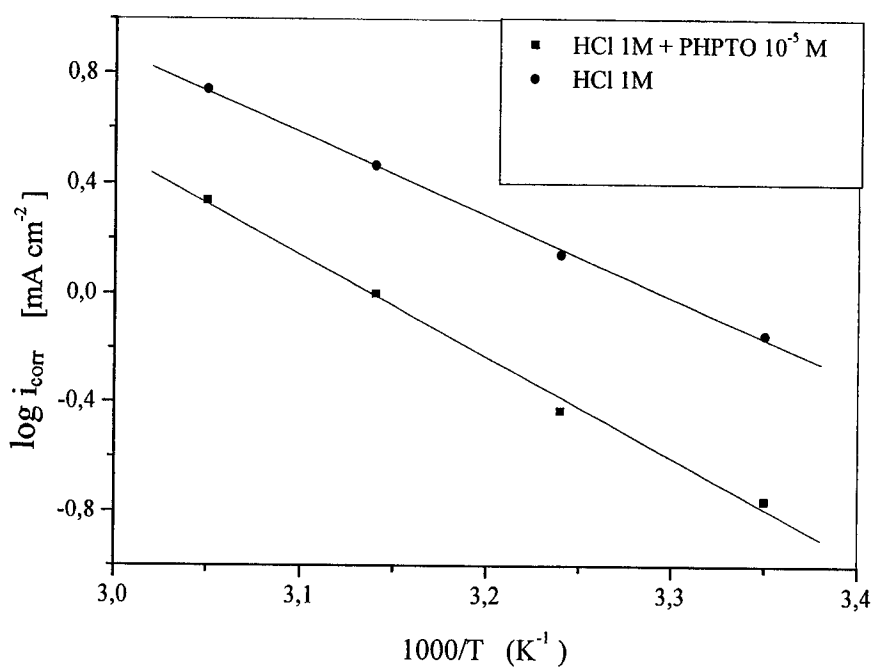


Figure II. 9 Droites d'Arrhénius sans et avec addition du PHPTO 10^{-5} M
(Courbes de polarisation).

II. 1. 3. 5 Influence de la concentration de KI

L'inhibition de la corrosion peut être améliorée par la présence de plusieurs inhibiteurs dans le milieu corrosif. Cet effet est nommé effet de synergie. L'utilisation des halogénures a été reconnue pour la première fois par Walpert [39] en 1930, qui a montré que l'addition de HCl diminue la vitesse de corrosion de l'acier dans H_2SO_4 . Par la suite, plusieurs auteurs tels que Putilova [40], Hackerman [41], Conway [42], Kolotykin [43] et Schmidt [44] ont étudié ce phénomène. Afin de contribuer dans ce domaine et par la même améliorer l'efficacité inhibitrice du PHPTO, nous avons ajouté à la solution des ions I^- connus par leur forte adsorption à la surface du métal.

La figure II. 10 montre la variation de la résistance de polarisation R_p en fonction de la concentration de KI en présence du PHPTO à concentration constante et égale à $5 \cdot 10^{-5}$ M. Nous remarquons que le maximum de R_p a été obtenu pour une concentration de KI égale à 0,10%.

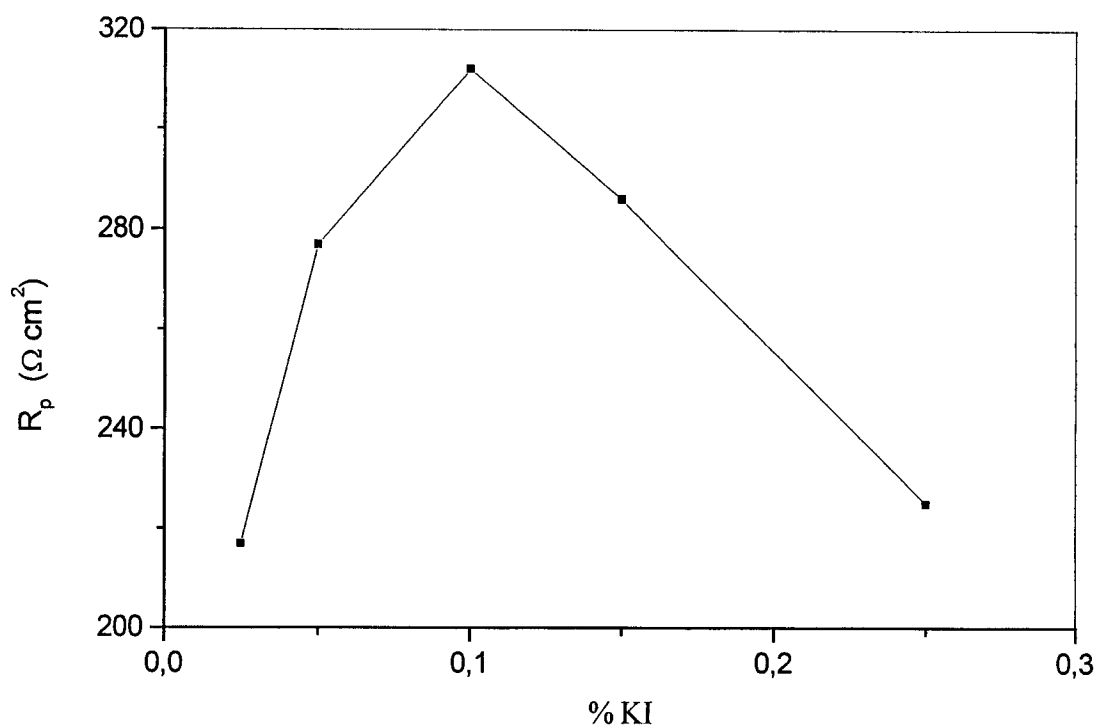


Figure II. 10 Evolution de la résistance de polarisation en fonction de la teneur en KI.

La figure II.11 présente les courbes de polarisation de l'acier en milieu HCl 1M en présence du PHPTO à 5.10^{-5} M et de KI à différentes concentrations après une heure d'immersion. Les valeurs de l'efficacité d'inhibition sont données dans le tableau II. 7.

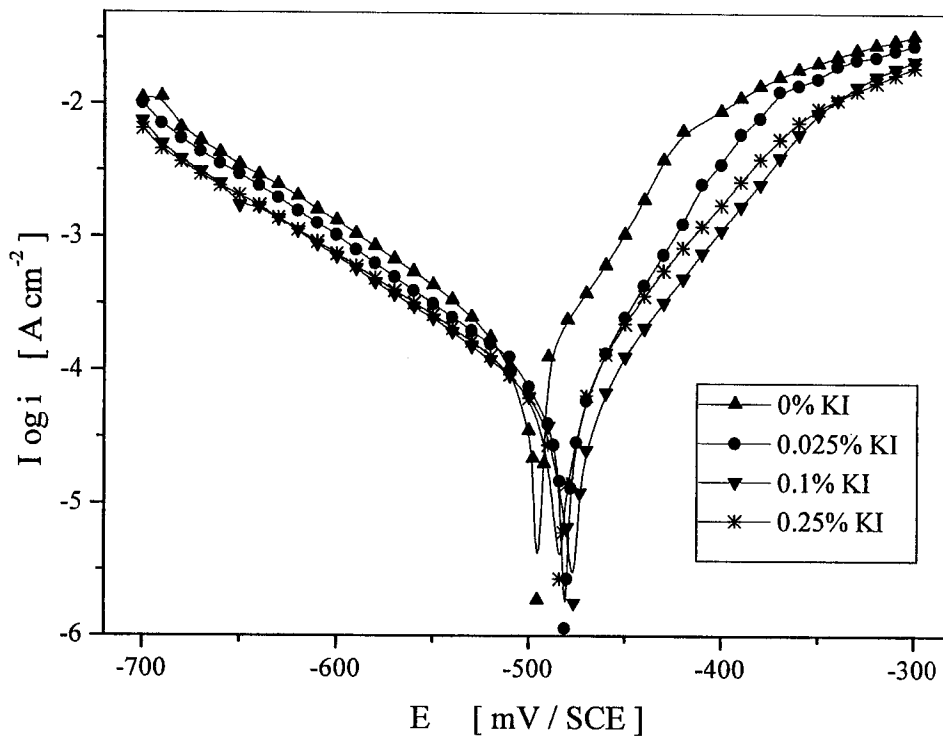


Figure II. 11. Courbes de polarisation de l'acier dans HCl 1M en présence du PHPTO 5.10^{-5} M pour différentes concentration de KI

Tableau II. 7 Valeurs de l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans HCl 1M en présence du PHPTO 5.10^{-5} M pour différentes concentrations de KI.

Concentration de KI (%)	Efficacité inhibitrice P (%)
0,000	78,50
0,025	90,41
0,050	92,80
0,100	94,10
0,150	90,13
0,250	87,63

Nous constatons d'après ce tableau, que le maximum de l'effet de synergie est observé pour une concentration de KI égale à 0,10%. Des concentrations inférieures ou supérieures à celle-ci donnent un effet de synergie plus faible. L'effet de synergie entre le PHPTO et le KI peut être expliqué par le fait que les ions iodure sont tout d'abord fortement chimisorbés sur la surface du métal et qu'ensuite les particules PHPTO⁺ viennent s'adsorber par attraction coulombienne sur la partie où les ions I⁻ sont déjà chimisorbés. La stabilisation de l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier provoquée par l'interaction entre PHPTO⁺ et I⁻ entraîne la formation d'une plus grande surface de recouvrement et par conséquent une plus grande efficacité d'inhibition de corrosion. Par ailleurs, l'analyse de la figure II.12 montre que les valeurs du potentiel de désorption, E_n, se déplacent vers les potentiels plus nobles avec l'addition de KI. Ce résultat suggère que les ions iodure jouent un rôle important dans la stabilisation des molécules PHPTO adsorbés sur la surface de l'acier.

II. 2 Etude de l'addition du N-phényldihydrazide oxalique (PDHO) en milieu HCl 1M.

Cette étude a été faite dans le but de comparer le pouvoir inhibiteur du PHPTO avec celui d'un autre composé de la même famille ne renfermant pas d'atome S dans sa structure en l'occurrence le N-phényldihydrazide oxalique.

II. 2. 1 Inhibiteur

La figure II. 12 rappelle la structure moléculaire du composé étudié, le N-phényldihydrazide oxalique nommé (PDHO). La synthèse est faite selon la procédure décrite précédemment.

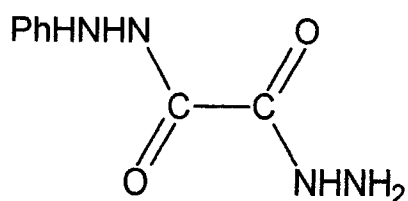


Figure II. 12 Structure moléculaire du PDHO

II. 2. 2 Conditions expérimentales

Les mêmes techniques que celles décrites précédemment ont été utilisées pour déterminer le pouvoir inhibiteur de ce composé.

II. 2. 3 Résultats et discussion

II. 2. 3. 1 Etude gravimétrique

Le tableau II 8 regroupe les valeurs de l'efficacité inhibitrice obtenues par gravimétrie pour différentes concentrations du PDHO après 2 h d'immersion à une température de 25°C à l'air atmosphérique dans HCl 1M.

Tableau II. 8 Efficacité inhibitrice pour différentes concentrations du PDHO dans HCl 1M obtenue par gravimétrie.

Concentration (M)	Efficacité inhibitrice (P%)
10^{-6}	64,1
10^{-5}	68,0
5.10^{-5}	70,2
10^{-4}	73,8
5.10^{-4}	77,9

Nous remarquons d'après ce tableau que :

- Le PDHO inhibe la corrosion de l'acier dans HCl 1 M.
- L'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur pour atteindre une valeur maximale de 77,9 % à 5.10^{-4} M en PDHO.

II. 2. 3. 2 Mesures électrochimiques

Les courbes de polarisation cathodique et anodique de l'acier en milieu HCl 1M à différentes concentrations en PDHO sont déterminées à la température 25°C et sont présentées sur la figure II. 13.

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

Ces données expérimentales suscitent quelques remarques :

- Les courbes de polarisation cathodique se présentent sous forme de droites indiquant que la réaction de réduction de H^+ à la surface de l'acier se fait selon un mécanisme d'activation pure. Les densités de courant cathodique diminuent avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur.
- Les courbes de polarisation anodique de l'acier dans HCl 1M à différentes concentrations en PDHO montrent l'influence de l'inhibiteur dans un vaste domaine de potentiel. De plus, nous remarquons ici que la présence du PHDO ne change pas les caractéristiques courant-potentiel. Le mode d'inhibiteur du PHDO dépend seulement de la nature de l'électrode. Ce phénomène d'inhibition observé est généralement associé à la formation d'une courbe bidimensionnelle de l'inhibiteur adsorbé à la surface de l'électrode [45].
- La densité de courant de corrosion diminue avec la concentration en PDHO.
- L'addition du PDHO fait varier très légèrement les valeurs de E_{corr} et de b_c . Ce résultat suggère que le PDHO est un inhibiteur mixte et qu'il s'adsorbe à la surface du métal par un simple blocage des sites actifs.

- L'efficacité inhibitrice augmente lorsque la concentration de l'inhibiteur croît et atteint une valeur maximale égale à 76,3 % pour une concentration égale à $5 \cdot 10^{-4}$ en PDHO.

La technique de polarisation linéaire a été réalisée dans HCl 1M en absence et en présence du PDHO à différentes concentrations. Les valeurs de R_p et celles de l'efficacité inhibitrice qui en découlent sont données dans le tableau II.9 dont l'analyse nous permet de constater que R_p et P% augmentent avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur pour atteindre respectivement $134 \Omega\text{cm}^{-2}$ et 70,1% à $5 \cdot 10^{-4}$ M.

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

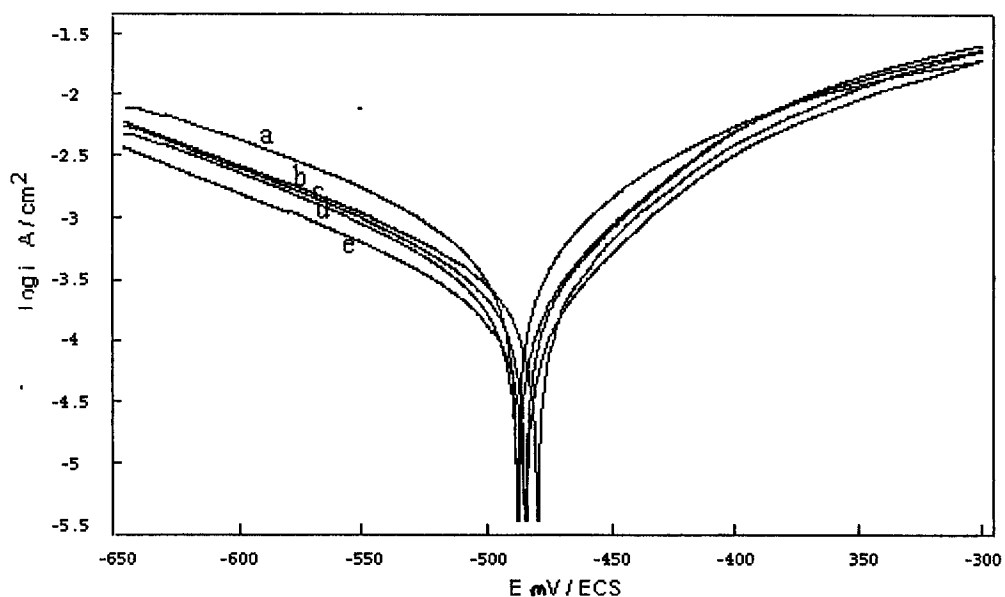


Figure II. 12 Courbes de polarisation de l'acier dans HCl 1M à 25°C contenant différentes concentrations du PDHO ; (a) blanc , (b) 10^{-6} M, (c) 10^{-5} M, (d) 10^{-4} M, (e) $5 \cdot 10^{-4}$ M

Tableau II. 9 Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice du PDHO en fonction de la concentration obtenus par les mesures électrochimiques ($t = 25^{\circ}\text{C}$).

Concentration (M)	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	b_c (mV/dec)	R_p ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	P_{icorr} (%)	P_{RP} (%)
0	- 488	717	129	40	-	-
10^{-6}	- 488	269	126	90	62,5	55,5
10^{-5}	- 486	234	130	101	67,3	60,4
$5\cdot 10^{-5}$	- 480	221	129	106	69,1	62
10^{-4}	- 475	199	128	126	72,2	68,2
$5\cdot 10^{-4}$	- 485	170	125	134	76,3	70,1

II. 2. 3. 3. Isothermes d'adsorption

Les assez bons résultats obtenus avec le PDHO, dans l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide, sont attribués à la présence des groupements donneurs d'électrons (groupements $-\text{NH}-$, et groupements phényles) dans sa structure moléculaire.

Il s'agit alors d'un phénomène de synergie intermoléculaire entre les différents groupements donneurs d'électrons [46]. La présence des paires d'électrons libres sur les atomes d'oxygène, d'azote et des électrons π du groupement phényle facilite l'adsorption de l'inhibiteur. L'adsorption du PDHO à la surface de l'acier est effectuée par l'établissement de liaisons de type « donneur-accepteur » entre les orbitales « d » insaturées de l'acier et les doublets d'électrons libres des atomes O, et N d'une part et les électrons π des doubles liaisons d'autre part.

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

$$\theta = 1 - \frac{i_{corr}}{i_{corr, \theta}}$$

Les valeurs du taux de recouvrement de surface θ sont présentées graphiquement selon l'isotherme d'adsorption convenable.

La courbe $\frac{C_{inh}}{\theta}$ en fonction de la concentration en inhibiteur est linéaire, figure II.13.

Ce résultat montre bien que l'adsorption du PDHO sur la surface de l'acier suit l'isotherme de Langmuir.

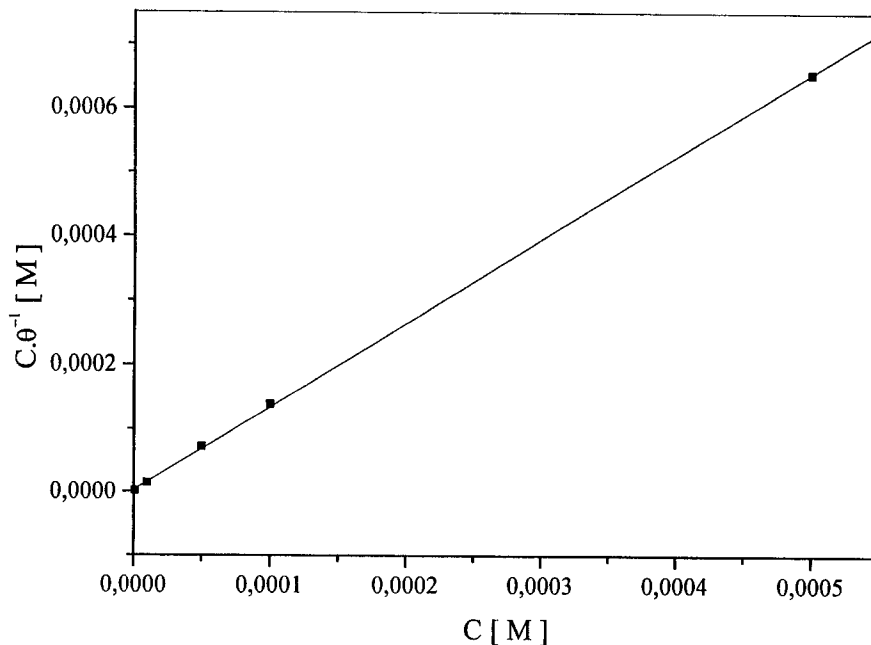


Figure II. 13 Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans HCl 1M à différentes concentrations en PDHO.

La valeur du coefficient d'adsorption, K , de l'acier en présence du PDHO est $2,36 \cdot 10^5$ l/mole, celle de l'enthalpie libre d'adsorption ΔG_{ads} est égale à $-40,54$ kJ/mol. Cette dernière valeur indique qu'il y a un transfert de charge entre les molécules d'inhibiteur et la surface du métal et qui est à l'origine de la formation de liaisons covalentes ou de coordination. En d'autres termes, ce résultat montre que le PDHO s'adsorbe chimiquement sur la surface de l'acier en milieu HCl 1M.

De même que dans le cas du PHPTO, le tracé de θ en fonction de $\log C$ donne des droites indiquant que l'adsorption du PDHO sur la surface de l'acier en milieu

HCl 1M se fait selon l'isotherme de Temkin, figure II.14. Ce résultat confirme la nature chimisorptive de l'adsorption de cet inhibiteur sur la surface du métal.

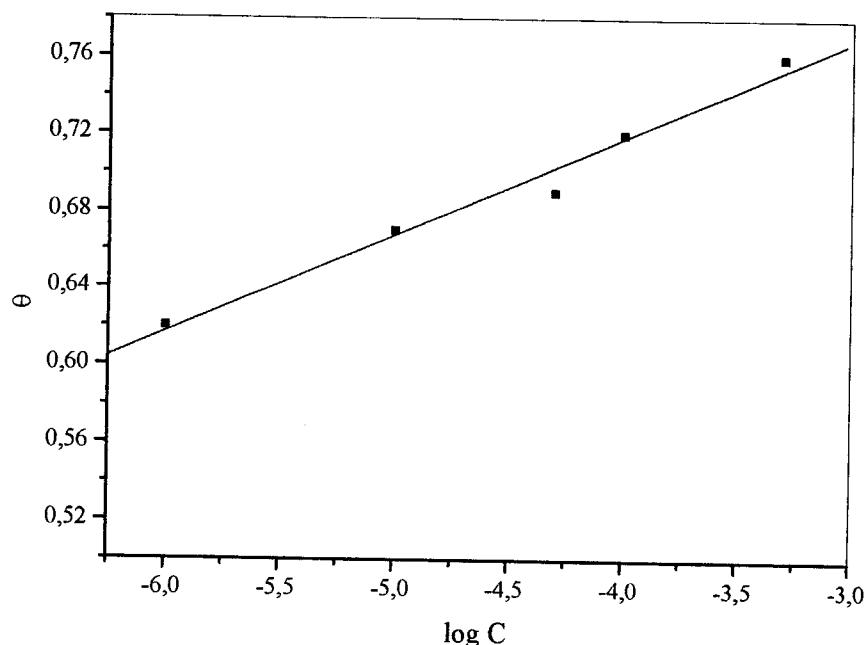


Figure II. 14 Modèle de l'isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier dans HCl 1M à différentes concentrations en PDHO .

II. 2. 3. 4 Influence de la température

La température est un facteur primordial de l'action des inhibiteurs. Il peut modifier l'interaction métal-inhibiteur dans le milieu corrosif et renseigner sur le mode d'adsorption de l'inhibiteur. Il nous a semblé donc important d'étudier l'influence de ce paramètre sur l'action du PDHO.

L'étude de l'effet de la température sur la résistance à la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M sans et avec le PDHO a été effectuée à l'aide de mesures potentiodynamiques. Le choix de la concentration 5.10^{-4} M est justifié par le fait qu'à cette concentration l'inhibiteur présente la meilleure efficacité à 25°C. Les paramètres électrochimiques issus des courbes de polarisation ainsi que les valeurs

de l'efficacité inhibitrice du PDHO en fonction de la température sont donnés dans le tableau II. 10.

Tableau II. 10 Influence de la température sur les paramètres électrochimiques de l'acier en milieu HCl 1M + $5 \cdot 10^{-4}$ M de PDHO et sur l'efficacité inhibitrice.

Température	$E_{\text{corr}}/\text{ECS}$ (mV)	b_C (mV/dec)	i_{corr} ($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)	P (%)
25	- 480	129	170	76,3
35	- 470	126	300	78,5
45	- 461	130	776	73,5
55	- 485	129	1584	71,4

L'examen des courbes de polarisation (figure II.15) révèle que l'augmentation de la température dans l'intervalle 25° C à 55° C provoque un accroissement des densités de courant dans le milieu HCl 1M en présence de l'inhibiteur. De plus, les parties cathodiques des courbes de polarisation suivent la loi de Tafel, indiquant que la réduction de H^+ à la surface de l'acier se fait selon un mécanisme d'activation pure dans tout le domaine de la température exploré. Avec l'accroissement de la température, le potentiel de corrosion de l'acier se déplace vers les valeurs positives en absence et en présence du PDHO dans HCl 1M. Nous remarquons, par ailleurs, que les valeurs de l'efficacité inhibitrice diminuent légèrement dans le domaine de température étudié, ce qui montre que la température affecte peu le pouvoir inhibiteur du PDHO.

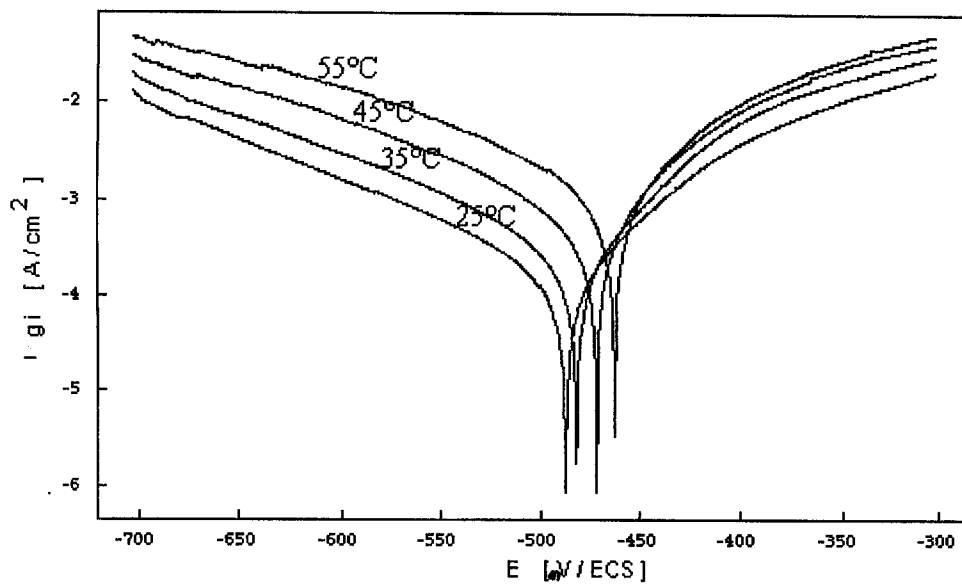


Figure II. 15. Effet de la température sur les courbes de polarisation de l'acier en milieu HCl 1M en présence du PDHO 5.10^{-4} M.

Dans le but de calculer l'énergie d'activation, nous avons tracé la variation du logarithme de la densité de courant de corrosion en fonction de l'inverse de la température, figure II.16. Cette variation est sensiblement linéaire et décroissante en absence et en présence de l'inhibiteur PDHO. Elle permet donc d'exprimer la valeur de la densité de courant sous la forme :

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

et

$$i'_{\text{corr (inh)}} = k' \exp\left(\frac{-E'_a}{RT}\right)$$

où E_a et E'_a sont les énergies d'activation apparente en absence et en présence du PDHO et k et k' des constantes.

Les valeurs des énergies d'activations, obtenues à partir de ces graphes sont :

$$E_a = 57\text{kJ/mol.} \qquad \text{et} \qquad E'_a = 61\text{ kJ/mol.}$$

En présence du PDHO, on assiste à une augmentation de la valeur de l'énergie apparente d'activation.

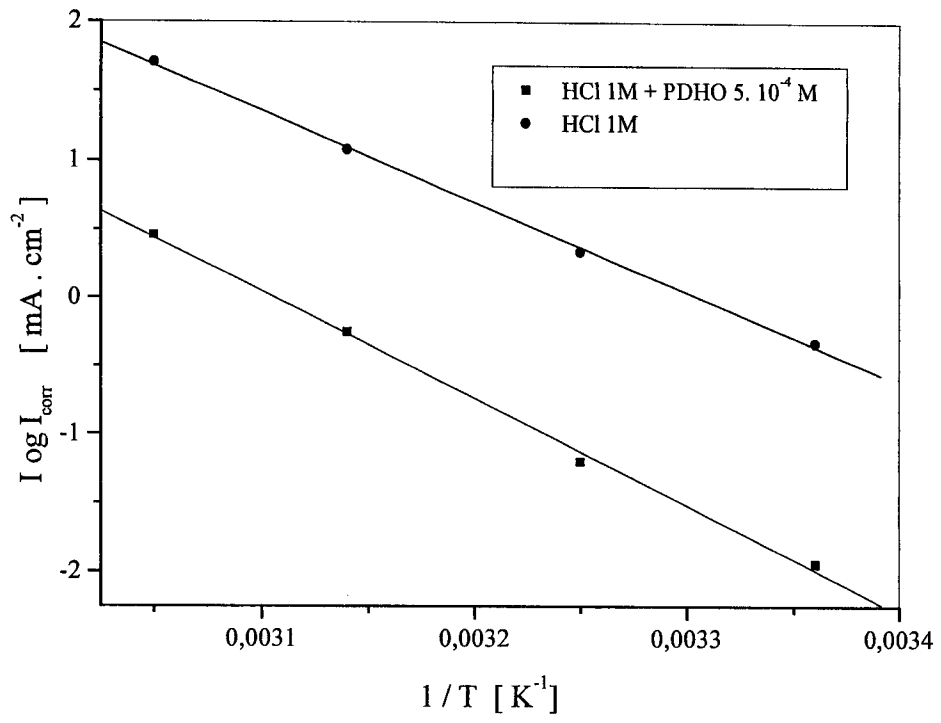


Figure II. 16. Droites d'Arrhénius sans et avec addition du PDHO $5 \cdot 10^{-4}$ M.

II .2. 3 Conclusion

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

- L'efficacité inhibitrice du PHPTO et du PDHO augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur.
- Le PHPTO et le PDHO présentent un caractère d'inhibition mixte dans HCl 1M.
- L'adsorption de ces deux inhibiteurs sur la surface de l'acier suit aussi bien le modèle de Langmuir que celui de Temkin.
- L'efficacité inhibitrice du PHPTO augmente avec la température et celle du PDHO diminue légèrement. A partir des valeurs des énergies d'activation il semble que les deux inhibiteurs sont adsorbés chimiquement à la surface du métal. Par ailleurs, le PHPTO et le PDHO restent de bons inhibiteurs jusqu'à 55°C.
- L'étude comparative de l'efficacité inhibitrice des deux composés montre que c'est le PHPTO qui présente le meilleur pouvoir inhibiteur vis-à-vis de la corrosion de l'acier étudié dans HCl 1M.
- La différence des efficacités peut être expliquée par le fait que la structure moléculaire du PDHO comporte trois centres actifs ; le groupement - NH, le groupement phényle et le groupement C = O tandis que le cas du PHPTO, il y a un centre actif supplémentaire ; le groupement C = S. Par ailleurs, plusieurs travaux ont montré que la présence du soufre dans la molécule de l'inhibiteur améliore sensiblement l'inhibition de la corrosion de l'acier.
- Les résultats trouvés par la méthode gravimétrique et les mesures électrochimiques sont en bon accord.

REFERENCES

- [1] A.N. Frumkin et N. W. Damaskin, Modern of Electrochemistry N° 3
London 1964.
- [2] W. W. Damaskin, A. A. Survila et L. E. Rybalka, *Electrochimia*, 3(1967) 146
- [3] W. W. Damaskin, O. A. Pietrij et W. W. Batrakow, *Adsorpcja
Organicznych Sojedinienij na Electroдах*. Moskwa (1968)
- [4] J. M. Sykes, *Br. Corros. J.* 25 (1990) 175.
- [5] A. El Sayed, *J. Appl. Electrochem.* 27 (1992) 193.
- [6] G. K. Gomma, M. H. Wahdan, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 67 (1994) 355.
- [7] M. Ajmal, A. S. Mideen, M. A. Quraishi, *Corros. Sci.* 36 (1994) 79.
- [8] M. Elachouri, M. S. Hajji, S. Kertit, E. M. Essassi, M. Salem, R. Coudert,
Corros. Sci. 37 (1995) 381.
- [9] B. Mernari, H. Elattari, M. Traisnel, F. Bentiss, M. Lagrenee, *Corros. Sci.*
40 (1998) 391.
- [10] A. Frignani, C. Monticelli, G. Brunoro, M. Zucchmi, I. Hashi Omar, *Br.
Corros. J.* 22 (1987) 103.
- [11] G. L. Nemchaninova, N. G. Klyuchnikov, *Inhibitory Korroz. Met.* 56,
(1974) [Chem. Abs. 86 (1977) 175092j].
- [12] N. G. Klyuchnikov, G. L. Nemchaninova, *Uch. Zap., Mosk. Gos.
Pedagog. Inst.* 340 (1971) 67 [Chem. Abs. 77 (1972) 28103z].
- [13] A. S. Fouda, L. H. Madkour, A. A. El- Shafei and S. A. Abd El
Maksoud, *Bull. Korean. Chem. Soc.* 16 (1995) 454.
- [14] A. B. Mostafa, Kh. M. Kamel, I. A. Abdel-Hamid, *Ind. J. Chem.* 15
(1977) 1010.
- [15] A. S. Fouda, M. N. Moussa, F. I. Taha, A. I. El Neanaa, *Corros. Sci.* 26
(1986) 509.
- [16] B. I. Ita, O. E. Offiong, *Mat. Chem. Phys.* 48 (2) (1997) 164.
- [17] B. I. Ita, O. E. Offiong, *Mat. Chem. Phys.*, 59 (2) (1999) 179.



- [18] A. A. El-Shafei, M. N. H. Moussa, A. A. El-Far, *Mat. Chem. Phys.*, 2 (2001) 175.
- [19] J. P. Costes, F. Dahan and J. P. Laurent, *J. Chem. Soc. DALTON TRANS.*, (1989) 1017.
- [20] F. Bentiss, M. Traisnel, M. Lagrenee, *Corros. Sci.* 42 (2000) 127.
- [21] M. Bartos, N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 3428.
- [22] H. C. Kuo, K. J. Nobe, *J. Electrochem. Soc.* 125 (1978) 853.
- [23] D. R. MacFarlane, S. I. Smedley, *J. Electrochem. Soc.* 133 (1986) 2240.
- [24] Y. Feng, K. S. Siow, W. K. Teo, A. K. Hsieh, *Corros. Sci.* 41 (1999) 829.
- [25] W. J. Lorentz, F. Mansfeld, *Corros. Sci.* 31 (1986) 467.
- [26] F. Bentiss, M. Bouanis, B. Mernari, M. Traisnel et M. Lagrenee, *J. Appl. Electrochem.*, 32 (2002) 671.
- [27] E. Kamis, F. Belluci, R. M. Latanision et E. S. H. El Ashry, *Corrosion*, 47 (1991) 677.
- [28] F. Donahue et K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.* 112 (1965) 886.
- [29] M. Metikos-Hukovic, R. Babic, Z. Grubac et S. Brinic, *J. Appl. Electrochem.* 26 (1996) 443.
- [30] R. G. Nuzzo, F. A. Dusko et D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 2358.
- [31] R. G. Nuzzo, R. R. Zegarsky et L. H. Dubois, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 733
- [32] D. Donnelly, T. C. Downie, R. Grezskowiak, H. R. Hamburger and D. Short, *Corros. Sci.* 14 (1974) 597.
- [33] V. Mishra, D.K.Saxena, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* 17 (1987) 987.
- [34] M. A. V. Devanathan, Z. Stachurski, *Proc. R. Soc. (London) A.* 270 (1962) 90.
- [35] J. Crousier, C. Antonione, Y. Massiani et J. P. Crousier, *Materials Chemistry*, 7 (1982) 587

- [36] A. E. Stoyanova, E. I. Sokolova, S. N. Raicheva, *Corros. Sci.*, 39 (1997) 1595.
- [37] V. Branzoi, F. Branzoi et M. Baibarac, *Materials Chemistry and Physics*, 7 (1982) 587.
- [38] T. P. Hoar et R. D. Holliday, *J. Appl. Electrochem.*, 3 (1953) 502.
- [39] G. Walpert, *Z. Phys. Chem.*, A151 (1930) 219.
- [40] I. N. Putilova, S. A. Balezin et V. P. Barranick, *Metallic Corrosion Inhibitors*, Pergamon Press, New York (1960).
- [41] N. Hackerman et T. Murakawa, *Corros. Sci.*, 4 (1964) 387.
- [42] B. E. Conway, *Transaction of the Symposium on Electrode Process*. John Wiley, New York (1961).
- [43] J. M. Kolotyrkin, *J. Electrochem. Soc.*, 108 (1961) 209.
- [44] M. Shmidt et N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.*, 109 (1962) 243.
- [45] W. J. Lorenz et F. Mansfeld, *Corros. Sci.*, 31 (1986) 467.
- [46] L. I. Antropov, *Protection of Metals*, 13 (1977) 323.

CHAPITRE III

ETUDE DE L'EFFET D'INHIBITION DU N-PHENYL DIHYDRAZIDE OXALIQUE ET DU N-PHENYLHYDRAZINE N'-PHENYLTHIOSEMICARBAZIDE OXALIQUE VIS-A-VIS DE LA CORROSION DU CUIVRE EN MILIEU HNO₃ 1M

III. 1. Introduction

Le cuivre est très utilisé dans l'industrie à cause de ses remarquables propriétés physiques et mécaniques. Par exemple, il est souvent employé dans les systèmes de chauffage et de refroidissement grâce à son excellente conductivité électrique et thermique [1]. Il est connu que les produits de corrosion provoquent une réduction de l'efficacité de chauffage des équipements en cuivre. De ce fait, l'opération de décapage s'avère nécessaire. Pour cela on utilise des solutions acides qui, malheureusement, constituent le plus souvent des milieux agressifs pour le cuivre. Dans ce sens, l'utilisation des inhibiteurs organiques qui jouent un rôle très important dans le contrôle de la corrosion de cuivre et de la cinétique de la réaction d'évolution de l'hydrogène est relativement récente. Il est établi que les composés contenant l'azote ou l'azote et le soufre sont d'un intérêt particulier [2]. A ce propos, les azoles sont très utilisés comme inhibiteurs de la corrosion du cuivre et de ses alliages en milieu acide [3-11]. Toujours dans ce cadre, Fouda et al [12-14] ont examiné l'effet inhibiteur de la corrosion du cuivre en milieu acide nitrique par quelques composés nitriles et par des séries de dérivés d'arylméthylèncyanocétamide et du 2-hydroxyacétophénol -aryolhydrazone . Cependant, les inhibiteurs les plus utilisés pour lutter contre la corrosion du cuivre sont le benzotriazole [15- 19], le benzimidazole [20] et le tétrazole[5]. En effet, il est prouvé que le benzotriazole est l'un des plus

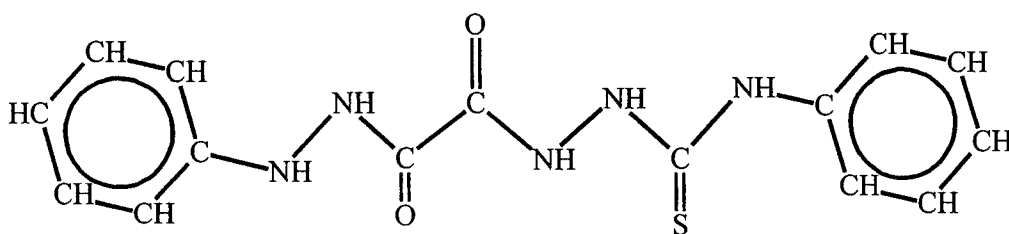
importants inhibiteurs de corrosion du cuivre et de ses alliages et ceci dans un large domaine de température et de pH [15-19, 21]. Toutefois, le benzotriazole et ses dérivés sont des composés hautement toxiques [22,23]. Ainsi, les restrictions dues à la protection de l'environnement exigent la limitation de leur utilisation [23].

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude du comportement du cuivre en milieu HNO_3 1M et à déterminer l'efficacité inhibitrice de deux composés en l'occurrence le N-phénylhydrazine N'-phénylthiosemicarbazide oxalique et le N-phényldihydrazide oxalique qui sont par ailleurs non toxiques. Notons que ses composés ont donné des résultats satisfaisants quant à l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M [24].

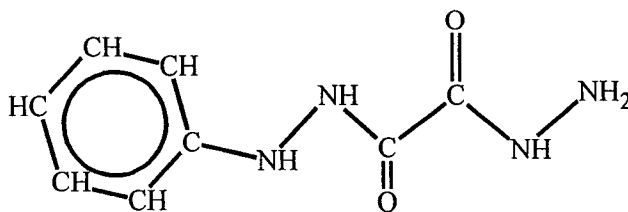
III. 2 Conditions expérimentales

III. 2. 1 Inhibiteurs

Les structures moléculaires des composés sous investigation sont schématisées sur la figure III.1 :



inhibiteur 1 : **PHPTO**



inhibiteur 2 : **PDHO**

Figure III. 1 : structures moléculaires des inhibiteurs

Ces deux inhibiteurs ont été synthétisés et caractérisés selon la méthode décrite antérieurement [25].

III. 2. 2 Matériau

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

III. 2. 3 Solutions

La solution corrosive est une solution HNO_3 1M obtenue par dilution de l'acide concentré 53 % de marque Panreac avec de l'eau distillée. Le milieu n'est pas désaéré.

III. 2. 4 Mesures gravimétriques

Les essais gravimétriques ont été réalisés dans un bêcher de 100ml. Un thermostat de marque JULABO permet de maintenir l'électrolyte à la température désirée. Le volume d'électrolyte est de 50ml. Les échantillons sont sous forme rectangulaire de dimensions 0,11 x 1,53 x 1,06 cm. Avant toute mesure, les échantillons subissent un polissage au papier abrasif de granulométrie décroissante allant jusqu'à 1000 suivi d'un lavage à l'eau distillée ; d'un dégraissage par l'acétone et d'un séchage à l'étuve. Chaque valeur des essais gravimétriques est la moyenne d'au moins deux essais.

III. 2. 5 Mesures électrochimiques

Le dispositif expérimental utilisé pour le tracé des courbes de polarisation est l'ensemble potentiostat, galvanostat PGZ301 associé au logiciel « voltamaster 4 ». Les courbes intensité potentiel sont obtenues en mode potentiodynamique avec une vitesse de balayage du potentiel de 30mV/min. Rappelons que cette vitesse nous permet d'obtenir une bonne reproductibilité des résultats et en même temps de nous placer dans des conditions quasi-stationnaires. Avant le tracé des courbes, l'électrode de travail est maintenue à son potentiel d'abandon pendant 1 heure. Nous avons tout

d'abord tracé les courbes cathodiques puis ensuite celles anodiques. Pour tous les essais réalisés, nous avons utilisé une cellule à trois électrodes, thermostatée et à double paroi que nous avons déjà décrite auparavant. Les mesures d'impédance sont effectuées à 25°C après diverses durées d'immersion en milieu acide. L'amplitude de la tension sinusoïdale appliquée au potentiel d'abandon est de 10 mV crête à crête, à des fréquences comprises entre 10 kHz et 10 mHz, avec 5 points par décade.

III. 3 Résultats et discussion

III. 3. 1 Etude gravimétrique

La vitesse de corrosion du cuivre est déterminée par gravimétrie après 1 heure d'immersion dans HNO₃ 1M sans et avec addition des inhibiteurs testés à différentes concentrations.

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

$$P (\%) = (1 - W / W_0) \times 100$$

où W et W₀ représentent respectivement, la vitesse de corrosion du cuivre en milieu HNO₃ 1M sans et avec addition des composés testés. Les résultats de l'étude sont résumés dans le tableau V.1 dont l'analyse nous permet de constater que l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur s'accompagne d'une diminution de la vitesse de corrosion. Cette diminution est importante même à faible concentration (5. 10⁻⁵ M) surtout pour l'inhibiteur 2. L'efficacité d'inhibition augmente avec la concentration et atteint 98,59 % à 10⁻³ M dans le cas de l'inhibiteur 1 qui s'avère donc le meilleur inhibiteur à concentrations élevées. Notons toutefois que pour les faibles concentrations (≤ 10⁻⁴ M), l'inhibiteur 2 est plus efficace que l'inhibiteur 1.

La figure III.2 représente l'évolution de la vitesse de corrosion du cuivre immergé dans HNO₃ 1 M en fonction de la concentration des inhibiteurs 1 et 2. Les



courbes montrent que la vitesse de corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration des composés testés.

Tableau III. 1. Vitesse de corrosion du cuivre dans HNO₃ 1M à 25°C sans et avec addition des inhibiteurs 1 et 2 à différentes concentrations et efficacités inhibitrices.

	C (mol.l ⁻¹)	W (mg cm ⁻² h ⁻¹)	P (%)
HNO ₃	1M	0,322	--
Inhibiteur 1	1.10 ⁻⁵	0,28700	16,26
	5.10 ⁻⁵	0,22500	32,22
	1.10 ⁻⁴	0,09770	70,57
	5.10 ⁻⁴	0,02530	92,37
	1.10 ⁻³	0,00465	98,59
Inhibiteur 2	1.10 ⁻⁶	0,2600	21,68
	1.10 ⁻⁵	0,1600	51,80
	5.10 ⁻⁵	0,0785	76,50
	1.10 ⁻⁴	0,0710	78,61
	5.10 ⁻⁴	0,0513	84,54
	1.10 ⁻³	0,0454	86,32
	5.10 ⁻³	0,0314	90,54

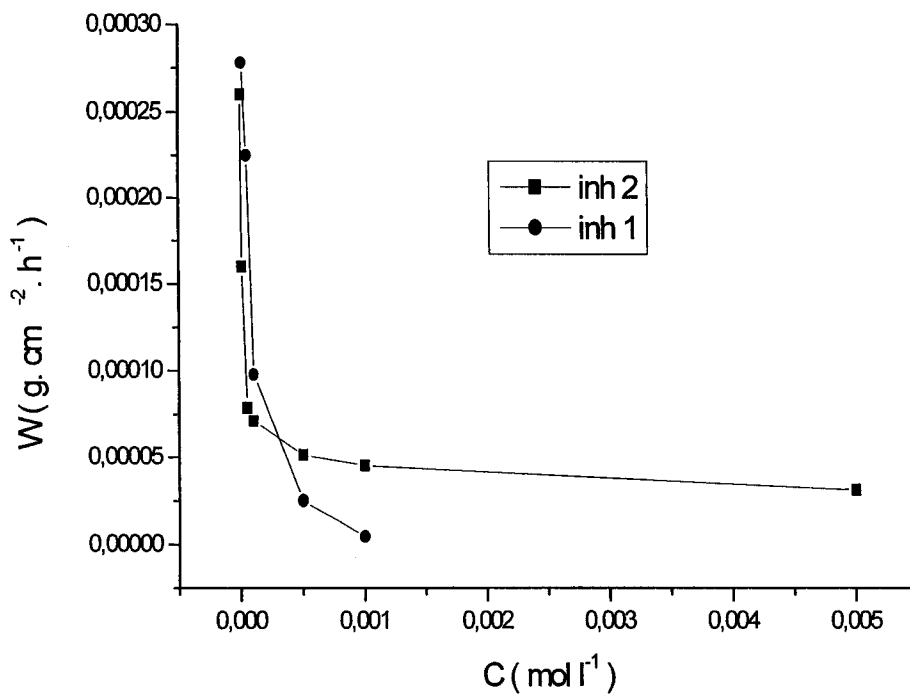


Figure III. 2 Evolution de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de l'inhibiteur 1 et 2.

Par ailleurs, nous constatons l'existence d'une relation de type linéaire entre $\log W$ et $\log C$, figure III.3. Les résultats correspondants sont donnés également dans le tableau III. 2.

Tableau III. 2. $\log W$ en fonction de $\log C$ pour les deux inhibiteurs testés

($t = 25^\circ\text{C}$).

$\log C$ (mol.l ⁻¹)	-6,00	-5,00	-4,30	-4,00	-3,30	-3,00	-2,30
$\log W$ inh1 (g.cm ⁻² .h ⁻¹)	-	-3,55	-3,64	-4,59	-4,01	-5,33	-
$\log W$ inh2 (g.cm ⁻² .h ⁻¹)	-3,58	-3,79	-4,01	-4,14	-4,29	-4,34	-4,50

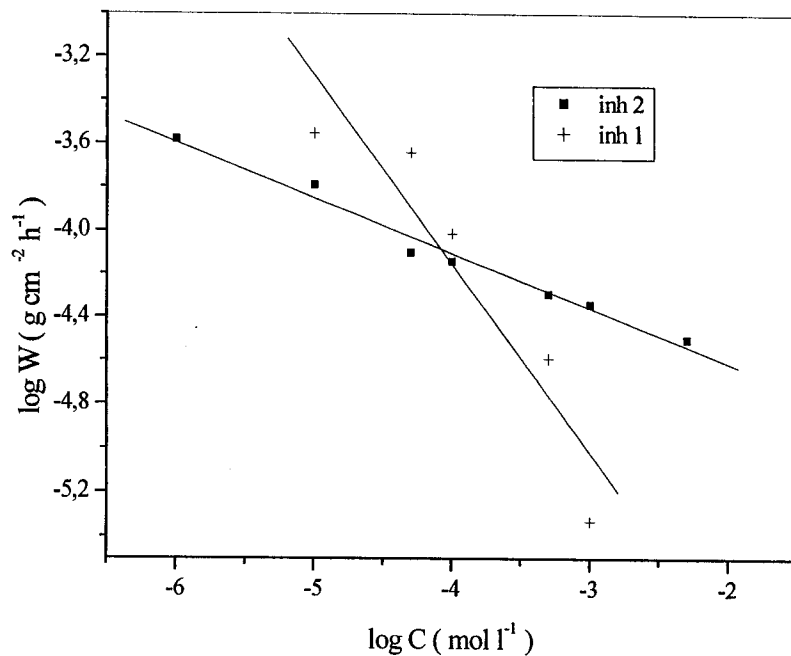


Figure III.3. Evolution de log W en fonction de log C à 25°C.

Les pentes des droites obtenues, représentées sur la figure III.3, sont négatives et ont des valeurs respectivement égales à $-0,86$ et $-0,25$ pour l'inhibiteur 1 et 2. Ces valeurs empiriques reflètent l'ordre de la réaction de corrosion. Le signe négatif montre que la vitesse de corrosion est inversement proportionnelle à la concentration de l'inhibiteur utilisé.

III. 3. 2 Mesures électrochimiques

V. 3. 2. 1 Cas de l'inhibiteur 1

Les courbes de polarisation du cuivre en milieu HNO_3 1M non désaéré sans et avec ajout de l'inhibiteur 1 à différentes concentrations sont illustrées sur la figure III.4.

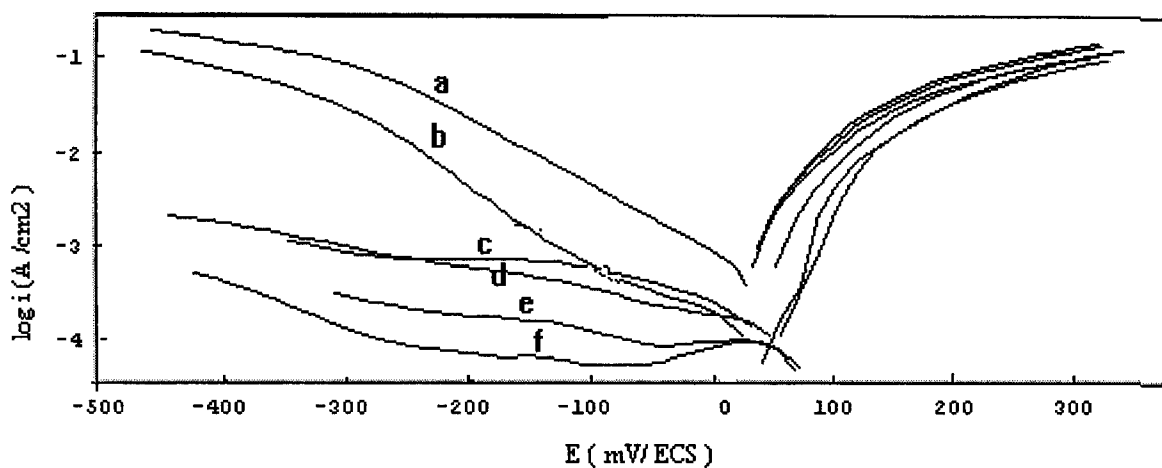


Figure III. 4. Courbes de polarisation du cuivre en milieu HNO_3 1M à 25°C sans et avec ajout de l'inhibiteur 1. a : HNO_3 1M ; b : + PHPTO 10^{-5} M ; c : + PHPTO 5.10^{-5} M ; d : + PHPTO 10^{-4} M ; e : + PHPTO 5.10^{-4} M ; f : + PHPTO 10^{-3} M

Nous constatons que l'addition de l'inhibiteur 1 provoque un léger déplacement du potentiel de corrosion vers les valeurs anodiques. Ce déplacement s'accompagne d'une nette diminution des densités de courant anodique et cathodique. Ce résultat met en évidence le caractère mixte de l'inhibiteur utilisé. De plus, nous remarquons qu'en présence de l'inhibiteur les courbes de polarisation cathodique présentent des plateaux de courant. Dans le milieu considéré les oxydants potentiels sont les ions H_3O^+ et l'oxygène dissous. Etant donné que les considérations thermodynamiques montrent que le potentiel d'abandon du cuivre dans HNO_3 de l'inhibiteur 1 à différentes concentrations qui se situe aux alentours de 50 mV/ECS est largement supérieur à celui correspondant à la décharge des ions H_3O^+ (~ -250 mV/ECS), nous pouvons avancer que c'est la réaction de la réduction de l'oxygène dissous qui s'effectue dans l'intervalle de potentiel : $55 \div -250$ mV/ECS. Dans ce cas, le fait de négliger la réaction de l'évolution de l'hydrogène en présence de l'oxygène dissous, au voisinage du potentiel d'abandon, s'avère une approximation légitime. Ainsi, le plateau cathodique observé est dû au fait que le courant est limité par la diffusion de l'oxygène. Dans ces conditions c-à-d lorsque la réaction cathodique est contrôlée

globalement ou partiellement par la diffusion de l'oxygène, la densité de courant d'une électrode se corrodant peut être décrite par l'équation suivante [25] :

$$i = i_{corr} \left\{ \exp \frac{2,303 \Delta E}{b_a} - \frac{\exp \left(- \frac{2,303 \Delta E}{b_c} \right)}{1 - \frac{i_{corr}}{i_l} \left[1 - \exp \left(- \frac{2,303 \Delta E}{b_c} \right) \right]} \right\}$$

où :

i est la densité de courant appliquée, i_{corr} la densité de courant de corrosion, i_l la densité de courant limite cathodique, ΔE la différence entre le potentiel appliqué et le potentiel de corrosion (E_{corr}), et b_a et b_c sont respectivement les pentes anodique et cathodique de Tafel. Etant donné que la réaction de réduction est déterminée complètement par la polarisation de concentration c-à-d que $i_{corr} = i_l$, l'équation ci-dessus se réduit à :

$$i = i_{corr} \left[\exp \left(\frac{2,303 \Delta E}{b_a} - 1 \right) \right]$$

Par conséquent, le courant de corrosion ne peut être déterminé par la méthode usuelle faisant appel à l'extrapolation des droites de Tafel. Dans ce cas, le courant de corrosion est pris simplement égal au courant limite de diffusion.

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

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

où i_{corr} et i'_{corr} représentent les densités de courant de corrosion déterminées par extrapolation des droites de Tafel au potentiel de corrosion sans et avec addition de l'inhibiteur. Les paramètres électrochimiques du cuivre dans HNO_3 1M sans et avec



addition de l'inhibiteur 1 et les valeurs de l'efficacité inhibitrice sont donnés dans le tableau III.3.

Tableau III. 3. Paramètres électrochimiques du cuivre dans HNO₃ 1M sans et avec addition de l'inhibiteur 1 et efficacité inhibitrice (t = 25°C).

C _{inh1} (M)	E _{corr} (mV/ECS)	i _{corr} (mA/cm ²)	P (%)
HNO ₃ 1M	40,00	0,616	46,85
10 ⁻⁵	43,00	0,389	36,85
5.10 ⁻⁵	38,26	0,323	47,56
10 ⁻⁴	55,00	0,170	72,40
5.10 ⁻⁴	76,00	0,063	89,77
10 ⁻³	76,00	0,031	94,96

A la lumière des résultats présentés dans ce tableau, nous remarquons que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur pour atteindre une valeur maximale approximativement égale à 95% pour une concentration de 10⁻³M.

III. 3. 2. 2 Cas de l'inhibiteur 2

Les courbes de polarisation cathodiques et anodiques du cuivre en milieu HNO₃ 1M non désaéré sans et avec ajout de l'inhibiteur 2 à différentes concentrations sont représentées sur la figure III.5. Nous remarquons que l'addition de l'inhibiteur 2 entraîne un faible déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus cathodiques. Ce déplacement s'accompagne d'une diminution du courant cathodique. Par ailleurs nous observons que les courbes de polarisation anodiques ne sont pas tellement affectées par la présence de cet inhibiteur ce qui montre le caractère cathodique de ce dernier.



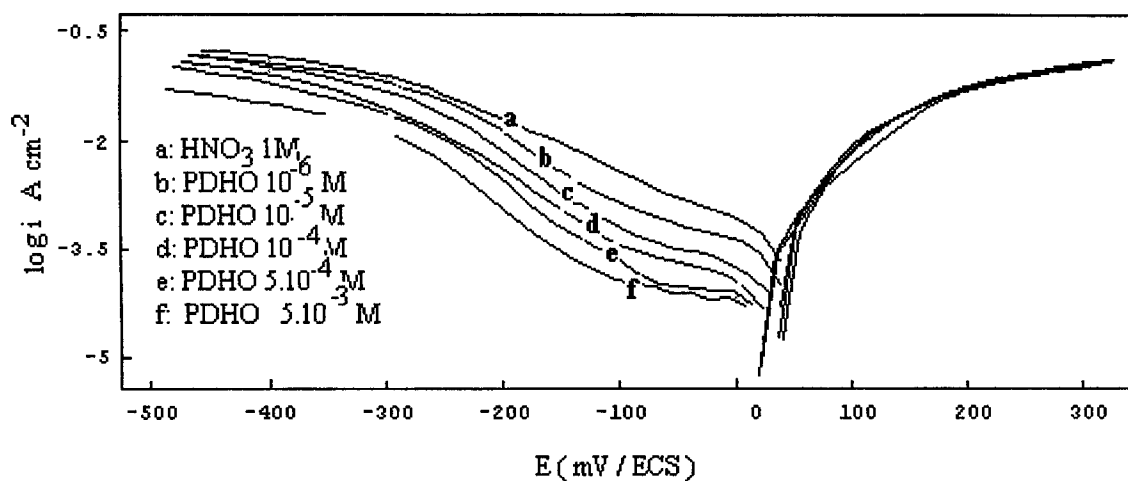


Figure III. 5. Courbes de polarisation du cuivre en milieu HNO_3 1M à 25°C sans et avec ajout de l'inhibiteur 2.

Les paramètres électrochimiques ainsi que l'efficacité inhibitrice tirés des courbes de polarisation de la figure III.5 sont donnés dans le tableau III.4. Nous constatons que le pouvoir inhibiteur du composé testé augmente avec sa concentration pour atteindre une valeur maximale de 89,61% à 5.10^{-3}M .

Tableau III. 4. Paramètres électrochimiques du cuivre dans HNO_3 1M sans et avec ajout de l'inhibiteur 2 et efficacité inhibitrice ($t = 25^\circ\text{C}$).

$C_{\text{inh}2}$ (M)	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} (mA/cm ²)	P (%)
1.10^{-6}	35	0,338	44,8
1.10^{-5}	25	0,234	62,01
1.10^{-4}	22	0,114	81,49
5.10^{-4}	13	0,084	86,36
1.10^{-3}	20	0,120	80,52
5.10^{-3}	08	0,064	89,61

En somme, nous pouvons conclure que les résultats ayant trait aux mesures gravimétriques et ceux relatifs aux mesures électrochimiques sont en bon accord.

III. 3. 3 Isothermes d'adsorption

Des informations de base concernant la nature de l'interaction entre la nature et la surface du métal peuvent être fournies par les isothermes d'adsorption. Pour tracer une isotherme, le taux de l'inhibiteur doit être préalablement déterminé. En supposant que l'inhibiteur agit par simple adsorption en bloquant les sites actifs du métal, la vitesse apparente de corrosion du cuivre est proportionnelle au rapport de la fraction de sites Θ et de celle de ceux nous occupées (1- Θ). Le taux de recouvrement, Θ , est déterminé par le rapport ($P\% / 100$). Ici, $P\%$ est évalué à partir de la méthode gravimétrique.

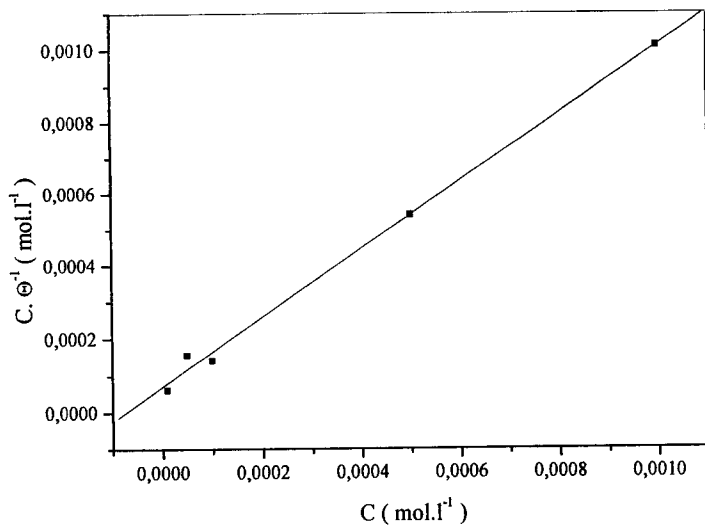


Figure III. 6. Modèle de l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption de l'inhibiteur 1 sur la surface du cuivre dans HNO_3 1 M à 25°C .

La courbe représentant $C.\Theta^{-1}$ en fonction de C (concentration de l'inhibiteur 1), figure III.6, est une droite indiquant que l'adsorption d'inhibiteur 1 se fait selon le modèle d'isotherme de Langmuir :

$$C.\Theta^{-1} = K^{-1} + C$$

et

$$K = (1 / 55.5) \exp (-\Delta G_{ads}^{\circ} / RT)$$

où K est la constante d'équilibre de la réaction d'adsorption et ΔG_{ads}° l'enthalpie libre standard d'adsorption.

En analysant l'équation de la droite expérimentale obtenue nous remarquons que la pente est légèrement différente de l'unité (pente = 0,94). Ce résultat met en évidence l'existence des forces d'interaction entre les molécules adsorbées à la surface du métal. Ceci nous a amené à essayer d'ajuster nos résultats par rapport à un autre modèle en l'occurrence le modèle d'isotherme de Frumkin.

Ainsi, sur la figure III.7 nous avons représenté l'évolution de Θ en fonction du logarithme de la concentration de l'inhibiteur 1.

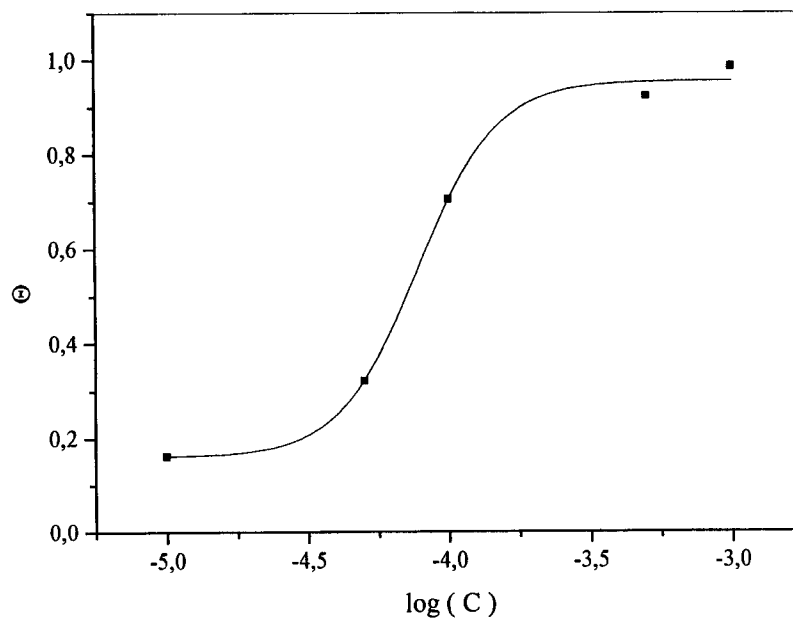


Figure III. 7. Modèle de l'isotherme de Frumkin pour l'adsorption de l'inhibiteur 1 sur la surface du cuivre dans HNO_3 1M à 25°C .

Nous remarquons que la courbe $\Theta = \log (C)$ se présente sous forme d'un S caractéristique de l'isotherme d'adsorption de Frumkin :

$$(\Theta / 1 - \Theta) \exp (-f \Theta) = K C$$

où K est la constante d'équilibre de la réaction d'adsorption, f une constante d'attraction.

Les valeurs de K, et de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ calculées à partir de la courbe de la figure V.6 sont :

$$K = 1,44 \cdot 10^4 \text{ l.mol}^{-1} \quad \text{et} \quad \Delta G^{\circ}_{\text{ads}} = -34,24 \text{ kJ / mol.}$$

Concernant l'inhibiteur 2, son adsorption sur la surface du cuivre suit également le modèle d'isotherme de Langmuir, figure III. 8.

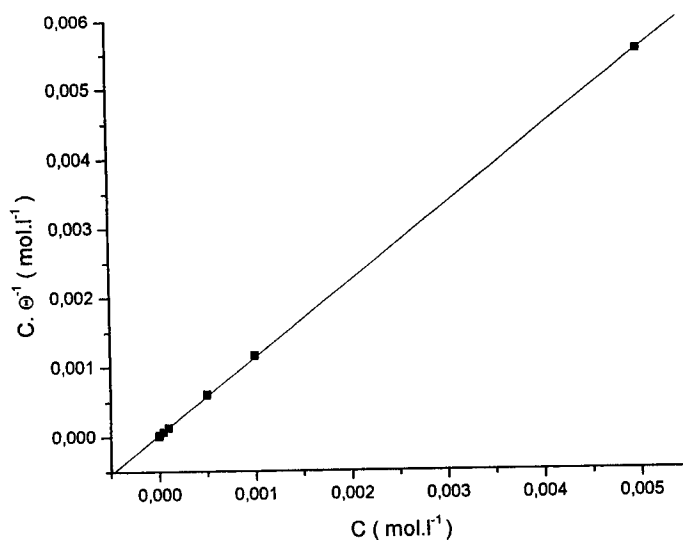


Figure III. 8. Modèle de l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption de l'inhibiteur 2 sur la surface du cuivre dans HNO_3 1M à 25°C .

De plus, la courbe représentative de l'efficacité inhibitrice et par conséquent du taux de recouvrement en fonction du logarithme de la concentration de l'inhibiteur 2

se présente également sous forme d'un S, figure III.9. L'adsorption de cet inhibiteur suit aussi l'isotherme de Frumkin.

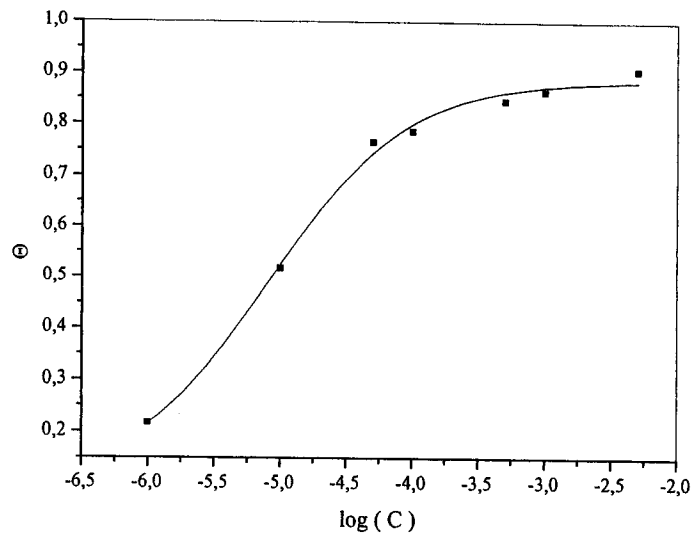


Figure III. 9. Modèle de l'isotherme de Frumkin pour l'adsorption de l'inhibiteur 2 sur la surface du cuivre dans HNO₃ 1M à 25°C.

Les valeurs des paramètres thermodynamiques calculées à partir du modèle de l'isotherme de Langmuir pour l'inhibiteur 2 sont :

$$K = 5,07 \cdot 10^4 \text{ l.mol}^{-1} \quad \text{et} \quad \Delta G_{\text{ads}}^{\circ} = - 37,39 \text{ kJ / mol.}$$

Ainsi nous pouvons conclure que les valeurs des enthalpies libres standards $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$ très négatives pour les deux inhibiteurs testés montrent que l'adsorption est spontanée. De plus ces valeurs inférieures à $- 20 \text{ kJ / mol}$ laisse croire à un mécanisme basé sur la chimisorption [26].

Notons dans ce contexte que Gasparac et col [27] ont avancé un mécanisme de physisorption pour expliquer l'inhibition de la corrosion du cuivre dans HCl 0.5 M par l'imidazole et ses dérivés, les valeurs de $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$ estimées dans ces conditions étant faibles ($- 14$ à $- 16 \text{ kJ / mol}$).



D'après ces auteurs, la chimisorption des imidazoles sur le cuivre est improbable à cause, d'une part, de la protonation de ces composés en milieu acide et, d'autre part, de la configuration électronique en d^{10} du cuivre qui n'offre pas la possibilité d'une simple adsorption par la formation d'une liaison de coordination.

Dans le cas de notre étude, nous proposons un mécanisme d'inhibition basé sur l'oxydation du cuivre en $Cu(I)$ ou en $Cu(II)$ suivie par la formation d'un complexe de coordination entre d'un côté les atomes du soufre et de l'oxygène pour l'inhibiteur 1 et d'un autre côté entre les atomes de l'oxygène pour l'inhibiteur 2 et les ions du cuivre à la surface métallique ce qui explique les valeurs très négatives de ΔG_{ads}° estimées pour l'adsorption de ces deux composés.

L'efficacité inhibitrice plus importante de l'inhibiteur 2, pour les faibles concentrations et qui est confirmée par une grande valeur de K peut être expliquée par le fait que l'adsorption de l'inhibiteur 2 pourrait être également favorisée par l'établissement de liaisons de type « hydrogène » entre les doublets d'électrons libres des atomes d'azote ou d'oxygène et les hydrogènes de la fonction NH_3^+ du groupement amino protoné [28]. Il en découle un recouvrement de surface plus important pour l'inhibiteur 2. Cependant, pour les concentrations élevées la présence du soufre dans la structure de l'inhibiteur 1 qui est un centre d'adsorption plus actif que celui de l'azote semble l'emporter sur le phénomène décrit précédemment.

III. 3. 4 Influence de la température

Rappelons que la température du milieu corrosif est l'un des facteurs pouvant modifier l'efficacité inhibitrice d'un composé ainsi que le comportement des substrats dans un milieu agressif donné. Par exemple une élévation de température facilite la dissolution des composés organiques, fait augmenter la vitesse de diffusion et uniformise les surfaces, empêchant la formation des zones anodiques et cathodiques distinctes.

Etant donné l'importance de ce facteur, nous avons effectué des essais de perte de masse du cuivre dans HNO_3 1M sans et avec ajout des inhibiteurs 1 et 2 de



concentration égale à $5 \cdot 10^{-4}$ M à différentes températures comprises entre 30°C et 60°C.

Les valeurs des vitesses de corrosion et de l'efficacité de ces inhibiteurs en fonction de la température sont données dans le tableau III. 5.

Tableau III. 5. Vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice des inhibiteurs 1 et 2 en fonction de la température.

T (°C)	W (g.cm ⁻² .h ⁻¹)		P (%)	
	inh 1	inh2	inh1	inh2
30	$2,54 \cdot 10^{-5}$	$5,17 \cdot 10^{-5}$	92,37	84,54
40	$5,11 \cdot 10^{-5}$	$1,02 \cdot 10^{-4}$	91,16	88,72
50	$9,90 \cdot 10^{-5}$	$2,20 \cdot 10^{-4}$	92,09	82,37
60	$3,10 \cdot 10^{-4}$	$5,93 \cdot 10^{-4}$	88,23	85,28

Les résultats de ce tableau montrent que l'efficacité inhibitrice des deux inhibiteurs est indépendante de la température dans l'intervalle 30 - 60 °C.

Par conséquent, ces deux composés sont stables et très efficaces aux températures élevées ; tout au moins dans le domaine de température exploré.

La variation du logarithme de la vitesse de corrosion en fonction de T^{-1} donnent des droites indiquant que la loi d'Arrhénius est respectée, figure III.10.

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

$$W_0 = K \exp (-E_a / RT) ; \quad W = K' \exp (-E'_a / RT)$$

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.

L'enthalpie d'activation ΔH_a^\ddagger est obtenue à partir de la relation [29] :

$$\Delta H_a^\ddagger = E_a - RT$$

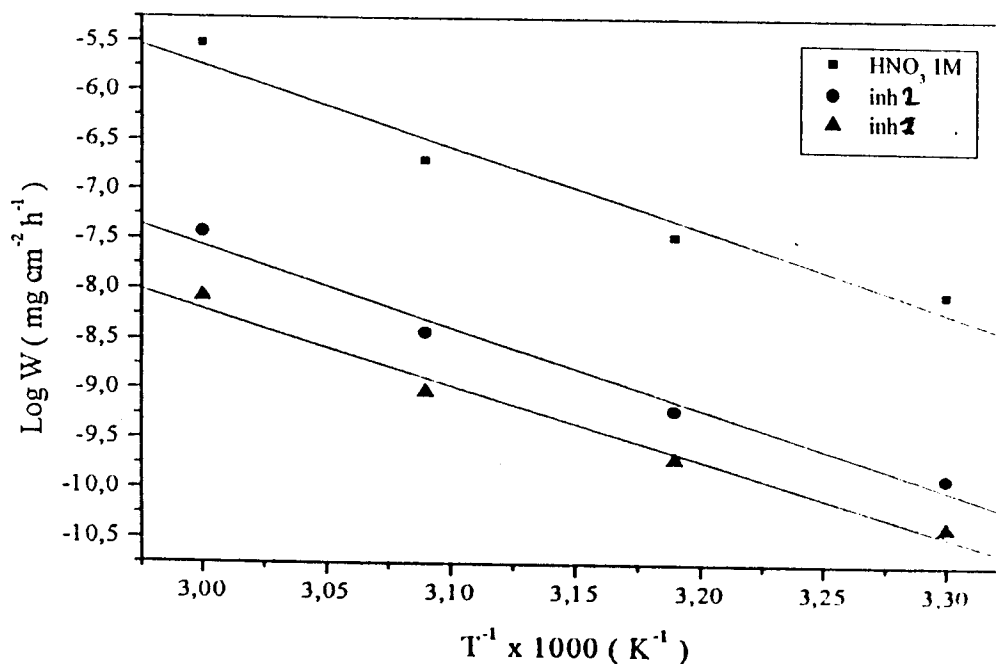


Figure III. 10. Effet de la température sur la vitesse de corrosion du cuivre dans HNO_3 1M en absence et en présence des inhibiteurs 1 et 2

l'enthalpie libre d'activation ΔG_a qui est définie comme étant la différence entre les énergies d'activation de l'état activé et de l'état initial du réactif est calculée en utilisant l'équation d'Eyring [30] :

$$r = (kT/h) \exp(-\Delta G_a^\ddagger / RT)$$

où r est la constante de vitesse, k la constante de Boltzmann et h celle de Planck.

Les courbes montrant la variation de $\ln(W/T)$ en fonction de T^{-1} , pour les deux inhibiteurs, sont représentées sur la figure III.11.

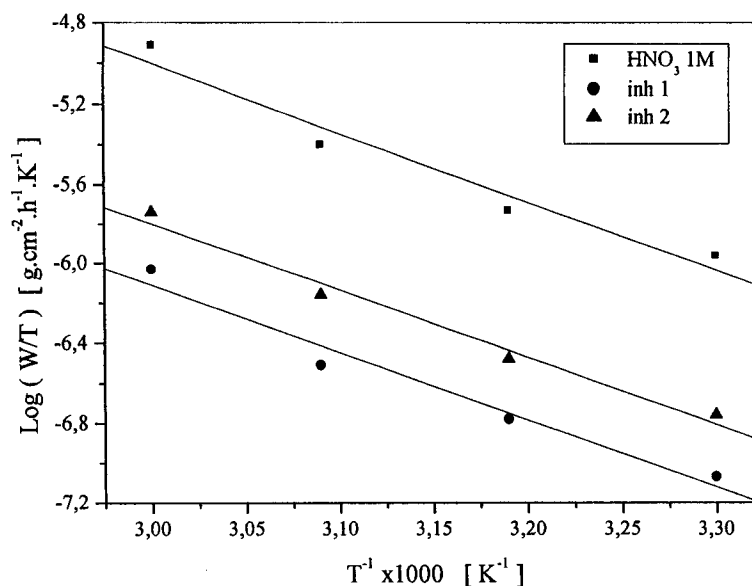


Figure III. 11 Evolution de $\ln(W/T)$ en fonction de $1/T$

Ces courbes se présentent sous forme de droites dont la valeur de la pente permet de déterminer ΔG^\ddagger . De plus, l'entropie d'activation ΔS^\ddagger est déterminée à partir de l'équation :

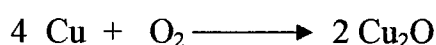
$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger$$

Les valeurs des grandeurs thermodynamiques relatives aux deux inhibiteurs testés et déterminées en utilisant les différentes relations cités ci-dessus sont données dans le Tableau III. 6.

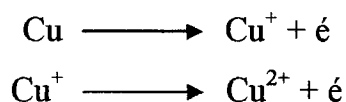
Tableau III. 6 Valeurs de E_a , ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger de la dissolution du cuivre dans HNO₃ 1M en absence et en présence des inhibiteurs 1 et 2

Echantillon	E_a (kJ/mol)	ΔG^\ddagger (kJ/mol)	ΔH^\ddagger (kJ/mol)	ΔS^\ddagger (J/mol.K)
HNO ₃ 1M	68,00	66,05	65,48	-1,88
Inhibiteur 1	67,00	65,17	64,48	-2,27
Inhibiteur 2	66,84	64,50	64,34	-0,52

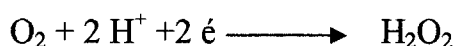
Au vu des résultats du tableau III.6 nous remarquons que les énergies d'activation en présence des deux inhibiteurs sont inférieures à celle correspondante à HNO₃ seul. Ceci pourrait indiquer qu'en présence des inhibiteurs le mécanisme d'activation est attribué à la chimisorption à la surface du cuivre [31,32]. Ainsi, les molécules des inhibiteurs étudiés pourraient, en premier lieu, être adsorbé chimiquement sur la surface du cuivre en formant vraisemblablement une couche monomoléculaire sur laquelle un composé insoluble (formation d'un complexe) formé grâce à l'interaction entre les ions du cuivre et les molécules d'inhibiteurs va croître protégeant ainsi le métal contre la corrosion[33]. Il est connu, par ailleurs, que le cuivre s'oxyde facilement à l'air selon l'équation [34] :



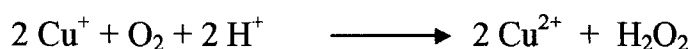
Après que l'échantillon soit poli, rincé à l'eau distillée et séché à l'air, une couche de Cu₂O se forme à la surface du cuivre. Cette couche devient la source en ions Cu (I) quand l'échantillon est introduit dans la solution agressive. La corrosion ultérieure du cuivre se fera selon les réactions simultanées suivantes [35] :



et



Ensuite Cu⁺ sera oxydé par l'oxygène dissous selon :



Cette dernière réaction est considérée comme étant l'étape déterminante [36]. Les ions Cu²⁺ formés réagissent avec les inhibiteurs et peuvent former des complexes insolubles qui se déposent sur la surface du métal.

Par ailleurs, nous constatons que l'énergie libre d'activation ΔG[‡] est quasi constante ≈ 65 kJ / mol que ce soit en absence ou en présence des inhibiteurs. Par conséquent nous pouvons conclure que la réaction de corrosion est la même dans tous les cas.



Les valeurs négatives de l'entropie d'activation quoique faibles montrent que la probabilité de formation et la stabilité du complexe sont approximativement identiques pour tous les cas étudiés [32] et qu'une légère décroissance du désordre prend place en allant des réactifs vers le complexe activé [37,38]

Par ailleurs, notons que la valeur de l'énergie d'activation de dissolution du cuivre dans HNO_3 3M varie entre 18,24 et 46,68 kJ / mol [39].

III. 3. 5 Influence du temps d'immersion

La figure III.12 présente l'évolution des diagrammes de Nyquist du cuivre obtenus au potentiel d'abandon dans HNO_3 seul en fonction de la durée d'immersion. A partir de cette figure on observe une boucle capacitive aux fréquences élevées suivie de l'impédance de Warburg (droite de pente approximativement égale à 45°) aux basses fréquences. Cette impédance est caractéristique d'un comportement diffusionnel dû au processus de la réduction cathodique de l'oxygène. Ainsi la dissolution anodique de cuivre et la réduction cathodique de l'oxygène se font simultanément sur la surface d'électrode [40]. Nous attribuons l'effet de diffusion à celui de transport de masse durant la dissolution du cuivre conformément à de nombreux points de vue émanant de plusieurs auteurs [40 - 43]. De plus, nous remarquons d'après la figure III.12 que la taille de l'arc capacitif représentant la résistance à la réaction de transfert de charges diminue considérablement en fonction du temps d'immersion. Ce résultat est attribué à la corrosion spontanée du cuivre en milieu acide aqueux.

La figure III. 13 représente les diagrammes de Nyquist du cuivre, obtenus au potentiel de corrosion dans HNO_3 1M en présence du PHPTO 5.10^{-4}M , pour



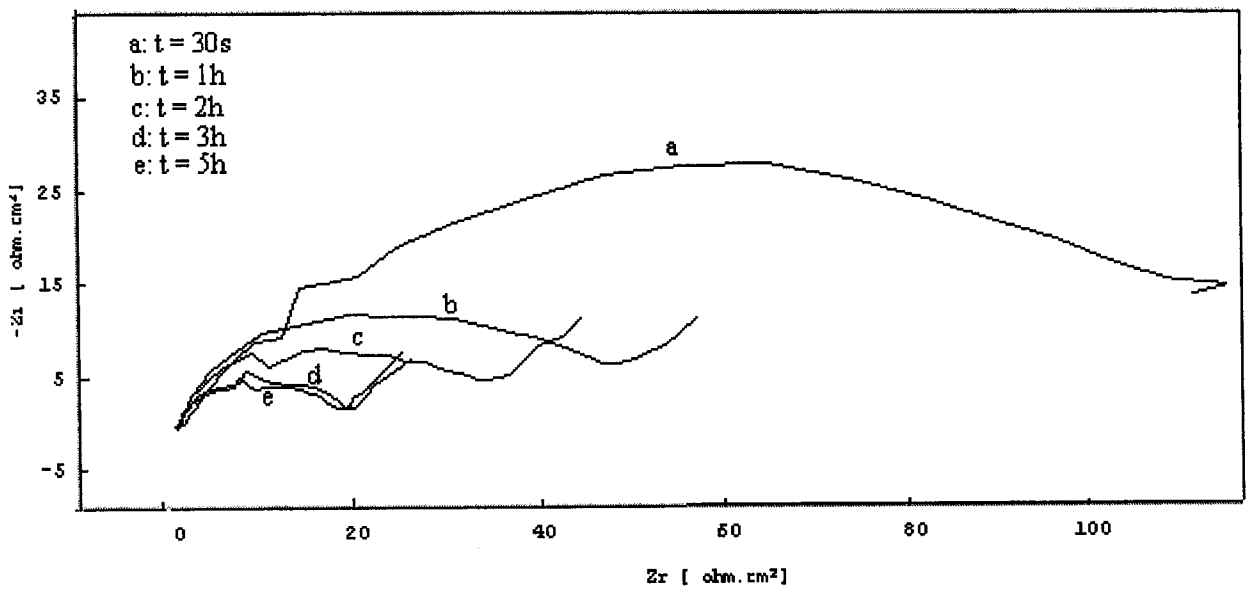


Figure III. 12. Diagrammes de Nyquist du cuivre dans HNO_3 1 M à différents temps d'immersion et à 25°C .

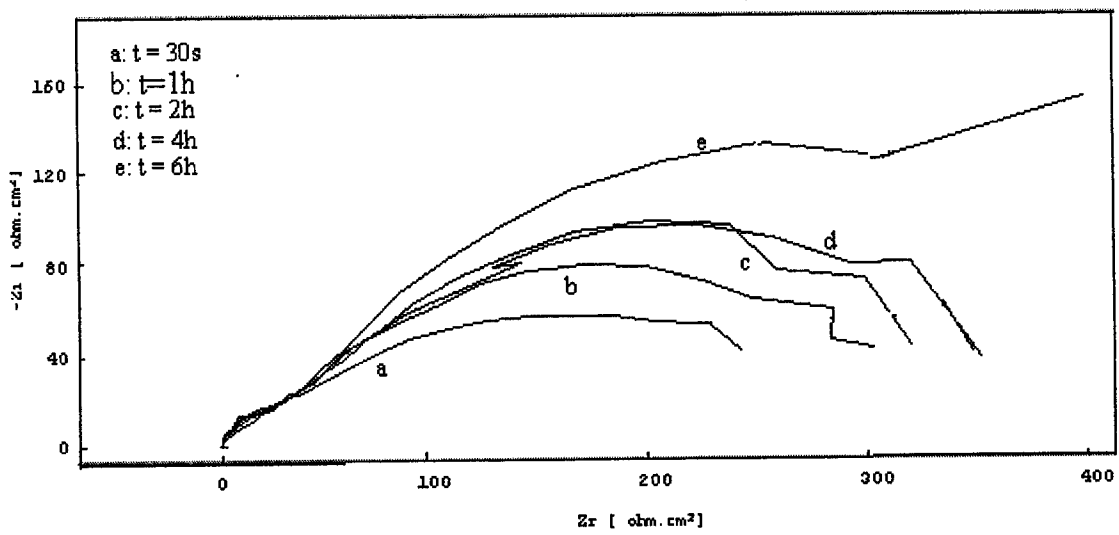


Figure III. 13. Diagrammes de Nyquist du cuivre dans HNO_3 1 M en présence du PHPDO $5 \cdot 10^{-4}$ M à différents temps d'immersion et à 25°C .



différentes durées d'immersion. Contrairement au cas précédent, nous remarquons ici que la présence de l'inhibiteur est à l'origine de l'augmentation de la taille de la boucle capacitive en fonction du temps d'immersion. Ainsi, nous pouvons noter que la résistance de transfert de charges R_{tc} augmente avec la durée d'immersion. Ce résultat suggère la formation d'un film complexe protecteur sur la surface du cuivre dont le pouvoir d'inhibition croît avec le temps de contact. La disparition de l'impédance de Warburg pour les durées d'immersion élevées peut être expliquée par le fait qu'aux basses fréquences l'action inhibitrice du PHPTO devient plus importante que le contrôle diffusionnel dû au processus cathodique de la réduction de l'oxygène. Pour être plus explicite notons que la boucle capacitive observée dans la région des hautes fréquences est habituellement attribuée au phénomène de relaxation de la double couche étant donné que la charge et la décharge de cette dernière sont des processus rapides. Par conséquent, le diamètre de cette boucle est considéré comme étant la résistance de transfert de charges. Rappelons que plus la valeur de cette dernière est faible plus la vitesse de la réaction électrochimique est grande.

Ainsi, la présence de PHPTO fait diminuer d'une façon sensible la vitesse de corrosion du cuivre dans HNO_3 1M. Son efficacité inhibitrice peut être déterminée en utilisant l'équation faisant appel à la résistance de transfert de charges. A titre d'exemple, le taux d'inhibition de la corrosion du cuivre dans HNO_3 1M en présence de PHPTO à 5.10^{-4}M est de l'ordre de 86% après une heure d'immersion. Cette valeur est légèrement inférieure à celle obtenue par la méthode d'extrapolation de Tafel (89,7%). Cette différence est toutefois permise car elle est du même ordre de grandeur que l'erreur expérimentale.

Enfin, nous pouvons remarquer que l'existence d'une seule boucle capacitive sur le diagramme de Nyquist montre que le PHPTO influe de la même manière sur les réactions anodiques et cathodiques. En effet, d'après Houyi Ma et al [44], au potentiel d'abandon, l'équation de l'admittance faradique de la corrosion de l'électrode dans une solution contenant l'inhibiteur peut être écrite de la manière suivante :



$$Y_F = (Y_F)_a + (Y_F)_c = \left(\frac{1}{R_{ta}} + \frac{1}{R_{tc}} \right) + \frac{\left[\left(\frac{\partial i_{Fa}}{\partial \theta} \right)_E - \left(\frac{\partial |i_{Fc}}{\partial \theta} \right)_E \right] \left(\frac{\partial g}{\partial E} \right)_\theta}{j\omega - \left(\frac{\partial g}{\partial \theta} \right)_E}$$

où θ est le taux de recouvrement

i_{Fa} , la densité du courant anodique faradaïque

i_{Fc} , la densité du courant cathodique faradaïque

$$g(E, \theta) = \frac{d\theta}{dt}$$

Si nous supposons que θ a le même effet sur les réactions anodique et cathodique c-à-d que $\left(\frac{\partial i_{Fa}}{\partial \theta} \right)_E = \left(\frac{\partial |i_{Fc}}{\partial \theta} \right)_E$, l'équation ci-dessus peut être simplifiée :

$$Y_F = \frac{1}{R_{ta}} + \frac{1}{R_{tc}}$$

Dans ce cas, le mécanisme d'inhibition se réduit simplement à un recouvrement géométrique de la surface du métal (blocage simple des sites actifs). Ceci semble être le cas dans notre travail.

La figure III. 14 représente les diagrammes de Nyquist du cuivre, tracés au potentiel libre dans HNO_3 1M en présence du PDHO à 10^{-4}M , pour différentes durées d'immersion. Dans ce cas, nous constatons que la taille de la boucle capacitive diminue avec le temps d'immersion et qu'après une certaine durée l'impédance de Warburg réapparaît. Ce résultat nous permet de conclure que le film formé instantanément à la surface du métal se dégrade lorsque la durée de contact avec le milieu agressif augmente. Par conséquent, le pouvoir du PDHO diminue avec le temps et il peut devenir tellement faible que le contrôle diffusionnel dû au processus cathodique de la réduction de l'oxygène devient prépondérant d'où l'apparition de l'impédance de Warburg.

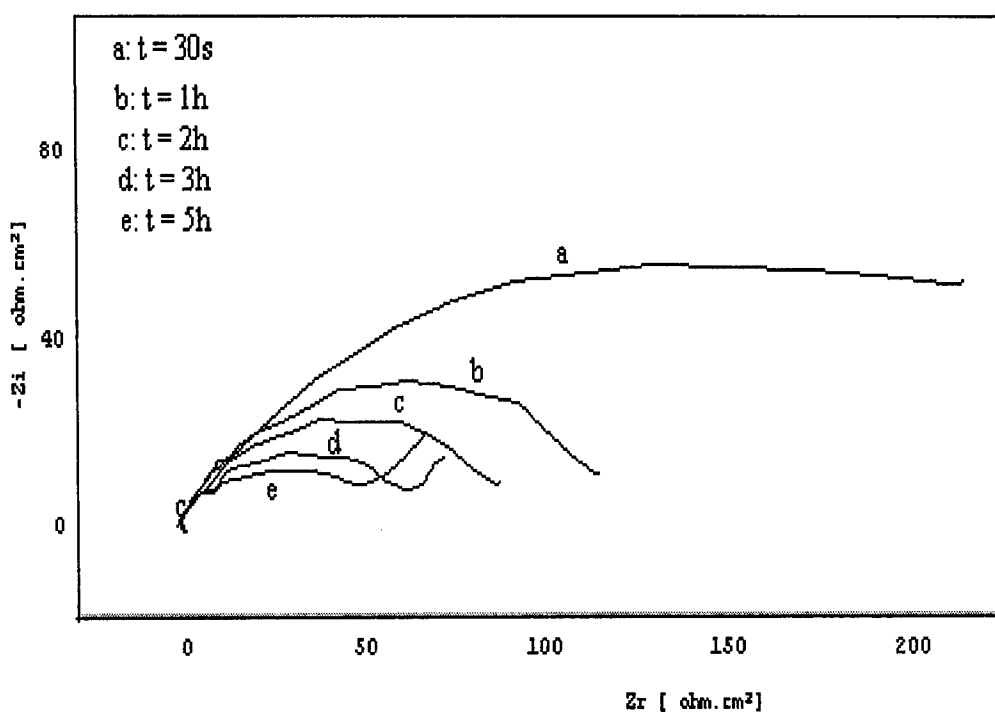


Figure III. 14. Diagrammes de Nyquist du cuivre dans HNO_3 1 M en présence du PDHO 10^{-4} M à différents temps d'immersion et à 25°C .

Le tableau III. 7 regroupe les résultats relatifs à l'évolution de la résistance de transfert de charges en fonction du temps d'immersion pour les deux inhibiteurs étudiés. L'analyse de ce tableau nous permet de constater que la résistance de transfert de charges en présence du PHPTO augmente avec la durée d'immersion contrairement à celle relative au PDHO qui diminue lorsque le temps de contact du cuivre avec le milieu agressif augmente. Il semble, d'après ce résultat, que la présence du soufre dans la structure du PHPTO est bénéfique vis-à-vis de la stabilité dans le temps du film protecteur d'une part et du pouvoir inhibiteur de celui-ci d'autre part.

Tableau III. 7. Evolution de la résistance de transfert de charges en fonction du temps d'immersion pour différents milieux à 25°C.

	Temps d'immersion	30s	1h	2h	3h	4h	5h	6h
R_t ($\Omega \text{ cm}^2$)	HNO ₃ 1M	128	51	36	19	--	18	--
	HNO ₃ 1M + inh1 ($5 \cdot 10^{-4} \text{M}$)	322	344	397	--	363	--	588
	HNO ₃ 1M + inh2 (10^{-4}M)	361	124	91	67	--	60	--

III. 4 Conclusion

L'étude gravimétrique et électrochimique de l'inhibition du cuivre en milieu HNO_3 1M par le PHPTO et le PDHO a été réalisée. Les conclusions suivantes peuvent être tirées :

- Le PDHO est plus efficace que le PHPTO pour les concentrations inférieures à 10^{-4} M. L'inverse se produit lorsque la concentration dépasse 10^{-4} M. Cependant, la différence entre leur pouvoir inhibiteur est moins important que dans le cas de l'acier en milieu HCl 1 M.
- La valeur de l'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration des composés testés et atteint 98 % à 10^{-3} M pour le PHPTO et 90.54 % à $5 \cdot 10^{-3}$ M pour le PDHO.
- Les deux inhibiteurs s'adsorbent à la surface du cuivre selon l'isotherme de Langmuir. Le modèle de Frumkin est aussi vérifié.
- La température est sans effet sur l'efficacité inhibitrice des deux composés rendant possible leur utilisation dans le domaine industriel.
- L'analyse des courbes de polarisation montre que le PHPTO a une action mixte tandis que le PDHO présente une action cathodique.
- Les valeurs de l'efficacité inhibitrice estimée par les méthodes gravimétriques et électrochimiques sont en bon accord.
- Les mesures d'impédance électrochimique ont montré que le film formé à partir du PHPTO est plus stable que celui dû à la présence du PDHO.



REFERENCES

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

- [19] R. Walker. Corrosion 31 (1975) 97.
- [20] G. Lewis, Corros. Sci. 22 (1982) 7-579.
- [21] N. Huynh, S. E. Bottle, I. Notoya et D. P. Schweinsberg, Corros. Sci., 42 (2000) 259.
- [22] G. P. Cicilo, B. M. Rosales, F. E. Varela et J. R. Vilche, Corros. Sci., 41 (1999) 1359.
- [23] E. S. Lisac, N. Galic et R. Gasparac, Corrosion 56 (2000) 1105.
- [24] Y.Harek et L. Larabi, Kem. Ind., 53 (2004) 55.
- [25] M. Stern, Corrosion, 14 (1958) 440.
- [26] E.Kamis, F.Belluci, R.M.Latanision et E.S.H. El-Ashry, Corrosion, 47 (1991) 677.
- [27] R.Gasparac, C.R.Marfin et E.Stupnisek-Lisac, J.Electrochem.soc.,147 (2000) 548.
- [28] S.Kertit, These d'étét, Rabat (1993).
- [29] M.A.Elmosri et A.M.Hassanien, Corrosion science, 41 (1999) 2337.
- [30] S.Parhetiet, in Chemical Kinetics, Elsevier, NewYork,(1967)p.155.
- [31] T.Szauer et A.Brand, Electrochim.Acta, 26 (1981) 1219.
- [32] S.Sankarapapavinasam, F. Pushpanaden and M..Ahmed, Corros.Sci., 32 (1991) 193.
- [33] S. Li, S. Chem, S. Lei, H. Ma, R. Yu et D. Liu, Corros. Sci., 41 (1999) 1273.
- [34] D. Chadwic et T. Hashemi, Corros. Sci., 18 (1978) 39.
- [35] T. N. Andersen, M. H. Ghandehan et H. Eyring, J.Electrochem.soc., 122 (1975) 1580.
- [36] S. L. F. A. da Costa, S. M. L. Agostinho, H. C. Chagas et J. C. Rubin, Corrosion, 43 (1987) 149.
- [37] M. M.Taqui khan, R.S.Shukla, Polyhédron,10 (1991) 2711.
- [38] G.K.Gomma, M.H.Wahdan, Makr.Chem.Phys.30 (1995) 209.
- [39] J.Marsh. Advanced Organic chemistry, 3rd ed., wiley Eastern, New Delhi, 1988.

- [40] S. L. Li, D. X. Liu, Y. J. Kang et Z. H. Yang, *J.Inorg. Chem.*,
10 (1994) 418.
- [41] E. Stupnisek, S. Podbrscek et I. Soric, *J.Appl. Electrochem.*, 24 (1994) 779.
- [42] A. V. Benedetti, P. T. A. Sumodjo, K. Nobe, P. L. Cabot et W. G. Proud,
Electrochim. Acta, 40 (1995) 2657.
- [43] R. F. North et M. J. Pryor, *Corros. Sci.*, 10 (1970) 297.
- [44] H. Ma, S. Chen, L. Niu, S. Shang, S. Li, S. Zhao et Z. Quan, *J.Electrochem.soc.*,
148 (2001) 208.

CHAPITRE IV

ETUDE DE L'EFFET D'IONS I⁻ SUR L'INHIBITION DE LA CORROSION D'UN ACIER DOUX EN PRESENCE DU POLY (4 - VINYLPIRIDINE) EN MILIEU HCl 1M

Cette étude est consacrée exclusivement à l'évaluation de l'efficacité inhibitrice du poly (4 - vinylpyridine) dans le milieu corrosif HCl 1M en présence des ions I⁻.

IV. 1 Introduction

L'étude de l'inhibition de la corrosion des métaux et alliages en milieu acide par les composés organiques est un domaine de recherche très attractif à cause de la large utilisation des solutions acides dans l'industrie. Leurs grandes applications sont les bains de décapage des métaux et le nettoyage des installations industrielles [1]. La majorité des inhibiteurs acides sont des composés organiques contenant l'azote, le soufre et l'oxygène [2-12]. Concernant les inhibiteurs macromoléculaires, l'utilisation du polyvinylpyridine, du polyvinylbipyridine, du polyvinylpyrrolidone, du polyéthylèneimine et des polyvinylimidazoles a été largement adoptée [13-20]. Pour ce qui est du poly (4 - vinylpyridine) (P4VP), il a été utilisé comme inhibiteur de l'acier et du fer dans HCl [19, 21-23], du cuivre dans HNO₃ 3M [24] du zinc dans H₂SO₄ 1M [26,27] et de l'alliage Cu 60 – Zn 40 dans HNO₃ 0,5 M [28].

Dans le présent travail, l'effet de synergie des ions iodure sur la performance inhibitrice du P4VP de la corrosion d'un acier doux dans HCl 1M a été systématiquement étudié par gravimétrie, polarisation potentiodynamique et spectroscopie d'impédance électrochimique.

IV. 2 Conditions expérimentales

Le poly(4-vinylpyridine) a été synthétisé, sous vide, par polymérisation radicalaire du 4-vinylpyridine dans le méthanol selon la méthode de Krich et al. [29]. Le polymère a été fractionné par une précipitation partielle à partir de la solution de méthanol avec l'acétate d'éthyle. Sa structure a été caractérisée par les techniques spectroscopiques RMN- H^1 et IR. La masse molaire a été estimée par viscosimétrie utilisant le méthanol comme solvant [30]. Le polymère obtenu présente une masse moléculaire moyenne de 7500.

La solution corrosive est une solution HCl 1 M, obtenue par dilution de l'acide concentré à 37% de marque Prolabo avec de l'eau bidistillée. Le milieu d'essai est préalablement désaéré pendant une heure par barbotage d'azote pur.

Le matériau utilisé est un acier doux de composition: 0,14% C, 0,21% Si, 0,01% Al, 0,012% S, 0,09% Mn, 0,06% Cu et 99,37% Fe. Les échantillons d'acier sont préparés, avant immersion dans les solutions, par un polissage au papier abrasif de granulométrie décroissante allant jusqu'à 1000, puis ils sont rincés à l'eau bidistillée, dégraissés par l'éthanol et séchés à l'étuve.

Le dispositif expérimental utilisé pour le tracé des courbes de polarisation et pour la réalisation des mesures d'impédance électrochimique est l'ensemble Potentiostat / Galvanostat PGZ 301 associé au logiciel «VoltaMaster 4». Les courbes intensité-potentiel sont obtenues en mode potentiodynamique avec une vitesse de balayage de 30 mV/mn. La détermination de la résistance de polarisation, R_p , s'est faite dans les mêmes conditions que le tracé des courbes de polarisation. La mesure est réalisée dans un intervalle de potentiel de ± 10 mV centré au potentiel d'abandon. Les mesures d'impédance sont effectuées à 25°C après deux heures d'immersion en milieu acide. L'amplitude de la tension sinusoïdale appliquée au potentiel d'abandon est de 10 mV crête à crête, à des fréquences comprises entre 10 kHz et 20 mHz, avec 5 points par décade.

Pour tous les essais réalisés, nous avons utilisé une cellule à trois électrodes, thermostatée et à double paroi. L'électrode auxiliaire est une électrode de platine. L'électrode de référence est une électrode au calomel saturée (ECS) munie d'un

capillaire de Luggin dont l'extrémité est placée près de l'électrode de travail pour minimiser l'influence de la chute ohmique. L'électrode de travail est sous forme d'un disque de surface $S = 0,5 \text{ cm}^2$. Cette dernière est introduite dans un porte échantillon en polytétrafluoroéthylène disposé face à l'électrode auxiliaire.

Pour l'étude gravimétrique, nous avons utilisé une cellule à double paroi munie d'un thermomètre. La température est fixée à $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ grâce à un bain thermostaté à circulation d'eau de marque Julabo. Afin d'éviter les effets de bord, l'acier est découpé sous forme d'échantillons de géométrie circulaire et de surface égale à 3 cm^2 . Le temps d'immersion est fixé à 60 min.

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

**Mesures gravimétriques :*

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

où W_0 et W sont respectivement la vitesse de corrosion de l'acier en milieu HCl 1M sans et avec ajout des compo t donnée par la relation:

**Courbes de polarisation :*

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

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

**Mesures d'impédance électrochimique :*

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

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

Les valeurs de la résistance de transfert de charges sont calculées à partir de la différence d'impédance aux hautes et basses fréquences sur l'axe des réels [31].

La capacité de la double couche C_{dl} est déterminée à la fréquence pour laquelle la partie imaginaire de l'impédance est maximale.

IV. 3 Résultats et discussion

IV. 3. 1 Etude gravimétrique

L'étude de l'action inhibitrice du P4VP sur la corrosion de l'acier en milieu HCl est effectuée à 25 °C, par gravimétrie, la durée d'immersion étant d'une heure. Le tableau IV.1 regroupe les valeurs exprimées en pourcentage, de l'efficacité inhibitrice calculées par des mesures de perte de poids pour différentes concentrations du P4VP.

Nous remarquons que l'efficacité inhibitrice du P4VP augmente avec sa concentration et atteint une valeur maximale de 90,5 % pour une teneur égale à 100 mg/l. L'inhibition de la corrosion de l'acier dans HCl 1 M par le P4VP peut être expliquée en termes d'adsorption sur la surface du métal. Ce processus est facilité par la présence d'orbitales vacantes de faible énergie dans l'atome de fer, comme cela est observé pour les métaux de transition. De plus, la formation, en milieu acide, d'espèces chargées positivement facilite l'adsorption de ce composé via d'interactions électrostatiques entre les molécules organiques et la surface du métal.

Tableau IV. 1 Valeurs de l'efficacité inhibitrice du P4VP, à différentes concentrations, vis-à-vis de la corrosion de l'acier dans HCl 1M. (Mesures gravimétriques, 25°C)

Concentration du P4VP (mg/l)	Efficacité inhibitrice (P) (%)
1	74,10
5	81,40
15	83,20
30	85,10
100	90,50

Le tableau IV.2, donne les valeurs de l'efficacité inhibitrice calculées par gravimétrie pour une concentration de 5 mg/l P4VP en présence de différentes concentrations de KI en milieu HCl 1 M.

Tableau IV. 2. Efficacité inhibitrice de KI, à différentes concentrations, vis-à-vis de la corrosion de l'acier dans HCl 1M en présence du P4VP à 5 mg/l (mesures gravimétriques, 25 °C)

Concentration de KI, (%)	Efficacité inhibitrice (P), (%)
0.00	81,40
0.025	89,00
0.05	90,10
0.10	92,10
0.20	88,80
0.25	88,10

Nous constatons que le maximum de synergie est obtenu pour une concentration de KI égale à 0,1 %. C'est cette concentration qu'on a adoptée dans la suite de notre étude.

Sur le tableau IV.3, nous avons reporté les valeurs de l'efficacité inhibitrice du P4VP en présence de KI à 0,1 %. L'examen de ce tableau nous permet de constater que l'addition de KI augmente d'une manière significative le taux d'inhibition du P4VP. L'effet de synergie observé entre ce composé et le KI peut être dû aux interactions coulombiennes entre les ions I^- chimisorbés sur la surface de l'acier et les polycations organiques $HP4VP^+$. La stabilisation du P4VP sur la surface de l'acier qui peut être causée par ces interactions électrostatiques entraîne une grande surface de recouvrement et par conséquent une grande inhibition de corrosion.

Tableau IV. 3. Efficacité inhibitrice du P4VP, à différentes concentrations, vis-à-vis de la corrosion de l'acier dans HCl 1M en présence de KI à 0,1 % (mesures gravimétriques, 25 °C)

Concentration du P4VP (mg/l)	Efficacité inhibitrice (P) (%)
1	91,20
5	92,30
15	93,30
30	93,80
100	95,60

IV. 3. 2 Courbes de polarisation

La figure IV.1 présente les courbes de polarisation de l'acier dans HCl 1 M sans et avec addition du P4VP à différentes concentrations allant de 1 jusqu'à 100 mg/l; la température des essais étant de 25 °C. Nous remarquons qu'avec l'augmentation de la concentration du P4VP, aussi bien les courants anodiques que cathodiques sont diminués avec toutefois une diminution plus accrue des courants anodiques. Ce résultat montre que l'addition du P4VP réduit la dissolution anodique et retarde la réaction de la décharge des protons H^+ .

La figure IV. 2 rassemble les courbes de polarisation cathodiques et anodiques de l'acier dans HCl 1 M, en présence de KI 0,1 %, sans et avec addition du P4VP à diverses concentrations.

Les paramètres électrochimiques tels que le potentiel de corrosion (E_{corr}), la densité du courant de corrosion (i_{corr}), les pentes de Tafel (b_a et b_c) ainsi que le taux d'inhibition de la corrosion tirés des courbes ci-dessus sont regroupés dans le tableau IV. 4.

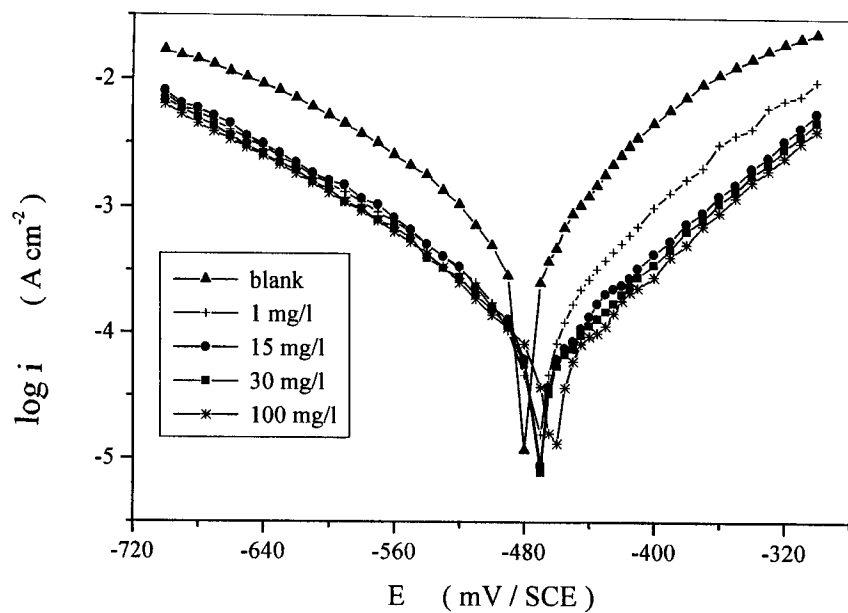


Figure IV. 1. Influence de la concentration du P4VP sur les courbes de polarisation de l'acier dans HCl 1M.

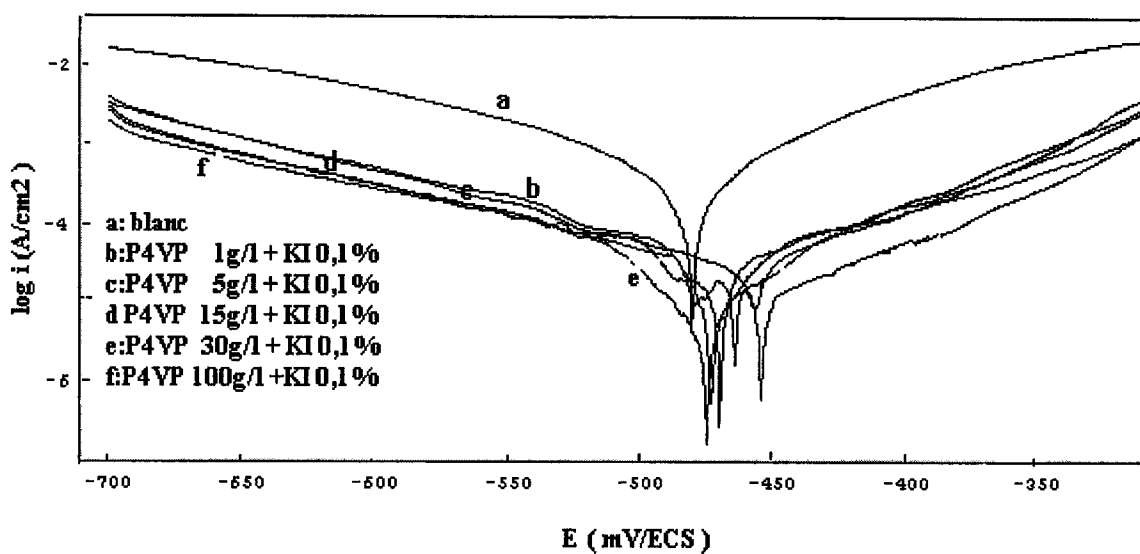


Figure IV. 2. Influence de la concentration du P4VP sur les courbes de polarisation de l'acier dans HCl 1M en présence de KI à 0.1%.

Tableau IV. 4. Paramètres électrochimiques de l'acier dans HCl 1M en présence de P4VP à différentes concentrations et de KI 0.1%. Efficacité inhibitrice à 25°C.

Conc. P4VP (mg/l)	Conc. KI (%)	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	b_a (mVdec ⁻¹)	b_c (mVdec ⁻¹)	P (%)
Blanc	---	-482	613	92	131	---
1	---	-472	110	73	110	82,06
1	0,1	-470	038	76	118	93,80
5	---	-474	100	80	110	83,68
5	0,1	-473	032	73	125	94,78
15	---	-470	070	76	115	88,58
15	0,1	-471	029	82	130	95,27
30	---	-465	065	80	120	89,40
30	0,1	-468	024	80	128	96,08
100	---	-461	048	76	110	92,17
100	0,1	-458	016	70	130	97,39

A partir de ce tableau, les conclusions suivantes peuvent être formulées :

- Les valeurs du potentiel de corrosion sont déplacées vers les valeurs positives. En présence de KI 0,1 %, ces valeurs restent presque inchangées.
- La densité du courant de corrosion i_{corr} diminue en présence des différentes concentrations du P4VP. Ces valeurs sont réduites davantage en présence de KI.
- Des droites de Tafel avec approximativement les mêmes pentes sont obtenues. Ce résultat indique que l'adsorption du P4VP sur la surface du métal n'affecte pas le mécanisme de la dissolution du fer et du dégagement d'hydrogène [32]. Par ailleurs, l'addition de KI n'influe que très peu sur les valeurs de b_a et b_c .

- Les valeurs de l'efficacité inhibitrice augmentent avec la concentration du P4VP pour atteindre une valeur maximale de 92,07 % à 100 mg/l. L'addition du KI fait croître davantage le taux d'inhibition. Ceci indique l'existence d'un phénomène de synergie entre le P4VP et le KI.

Le déplacement du potentiel de corrosion vers les valeurs positives est dû à l'adsorption des ions Γ sur la surface de l'acier et par conséquent l'adsorption du P4VP est favorisée au faible potentiel.

L'effet de synergie entre le P4VP et le KI peut être expliqué par le fait que l'addition de KI stabilise l'adsorption du P4VP sur la surface de l'acier.

Le paramètre de synergie S pour différentes concentrations de l'inhibiteur en milieu acide est déterminé en utilisant l'équation suivante [33] :

$$S = \frac{1 - E_{1,2}^{cal}}{1 - E_{1,2}^{mes}}$$

où $E_{1,2}^{cal}$ est l'effet d'inhibition des inhibiteurs calculé en supposant qu'il n'y a pas d'interaction entre ces derniers et $E_{1,2}^{mes}$ est l'effet d'inhibition des inhibiteurs mesuré expérimentalement.

$E_{1,2}^{cal}$ et $E_{1,2}^{mes}$ peuvent être exprimés par :

$$E_{1,2}^{cal} = (E_1 + E_2) - (E_1 \cdot E_2)$$

et

$$E_{1,2}^{mes} = 1 - i_{1,2}/i_0$$

où $E_1 = 1 - i_1/i_0$, $E_2 = 1 - i_2/i_0$ et i_1 est la densité du courant de corrosion en présence de P4VP seul, i_2 est celle en présence de Γ seul, $i_{1,2}$ est celle mesurée en présence de P4VP et de Γ , i_0 est celle correspondant au témoin c'est-à-dire HCl 1M.

Il est intéressant de noter ici que la relation entre l'efficacité inhibitrice exprimée en pourcent et E est la suivante : $P\% = E \times 100 \%$.

L'expression de S peut être simplifiée comme suit :

$$S = i_1 i_2 / i_{1,2} i_0$$

Notons que la valeur de S avoisine 1 lorsque aucune interaction entre les inhibiteurs n'a lieu. Une valeur de $S > 1$ met en évidence l'effet de synergie. Si par contre $S < 1$, les interactions antagonistes entre les inhibiteurs prévalent, ceci peut être attribué à une adsorption compétitive.

Les valeurs de S sont données dans le tableau IV.5. Nous constatons qu' hormis la valeur de S relative à une concentration de P4VP égale à 15 mg/l, toutes les autres valeurs sont supérieures à l'unité. Cela montre que l'augmentation de l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M par combinaison du P4VP et de KI est due seulement à l'effet de synergie [34].

Tableau IV. 5. Valeurs du paramètre de synergie (S) pour différentes concentrations du P4VP.

Conc. P4VP (mg/l)	S
1	1,18
5	1,27
15	0,98
30	1,10
100	1,22

IV. 3. 3 Spectroscopie d'impédance électrochimique

A l'issue des mesures gravimétriques, nous avons montré que le P4VP présente une plus grande efficacité inhibitrice en présence de KI et que cette dernière est liée au phénomène d'adsorption. Le but de l'utilisation de la méthode transitoire est d'essayer d'étudier le mécanisme d'action de l'inhibiteur.

C'est dans cette optique que l'étude de l'action inhibitrice du P4VP seul et en présence de KI sur la corrosion de l'acier après une heure d'immersion en milieu HCl 1M par spectroscopie d'impédance électrochimique a été réalisée à la même température que celle utilisée lors des études gravimétrique et potentiodynamique.

Les figures IV.3 et IV. 4 présentent respectivement les digrammes d'impédance de l'interface acier/solution, au potentiel de corrosion dans HCl 1M contenant le P4VP seul à différentes concentrations et en combinaison avec 0,1 % de KI.



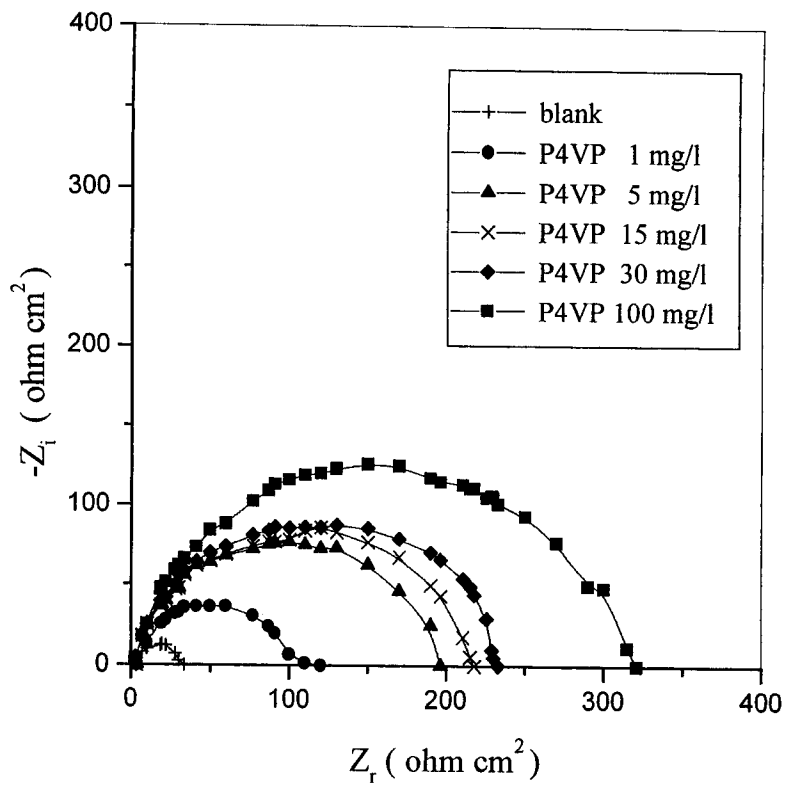


Figure IV. 3. Effet de la concentration du P4VP sur les diagrammes de Nyquist de l'acier dans HCl 1M.

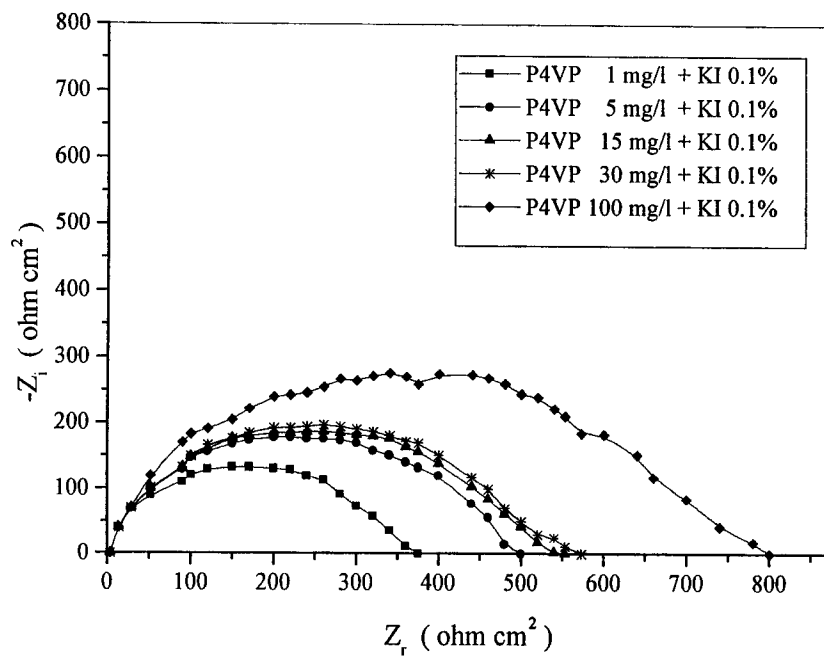


Figure IV. 4. Effet de la concentration du P4VP sur les diagrammes de Nyquist de l'acier dans HCl 1M en présence de KI à 0,1 %.

Nous observons que ces diagrammes ne sont pas des demi-cercles parfaits. L'écart est attribué à la dispersion des fréquences [35]. Nous remarquons également la présence d'un seul arc capacitif. Un tel comportement montre que la corrosion de l'acier est contrôlée par un processus de transfert de charges et que la présence des inhibiteurs n'altère aucunement le mécanisme de dissolution de l'acier dans HCl.

Les caractéristiques électrochimiques telles que la résistance de transfert de charges et la capacité de la double couche ainsi que les valeurs de l'efficacité inhibitrice déduites des diagrammes de Nyquist sont regroupées dans le tableau IV. 6. Les valeurs obtenues sont significatives. Nous observons une augmentation de la résistance de transfert de charges et une diminution de la capacité de la double couche avec l'augmentation de la concentration du P4VP. La diminution de C_{dl} est associée à l'adsorption des molécules organiques sur la surface de l'acier [36]. En effet, plus l'inhibiteur s'adsorbe en quantité croissante, plus l'épaisseur du dépôt organique augmente et plus la capacité de la double couche diminue conformément à la relation qui lie cette dernière à l'épaisseur [37].

Tableau IV. 6. Paramètres d'impédance relatifs à la corrosion de l'acier dans HCl 1M contenant le P4VP à différentes concentrations en absence et en présence de KI.

conc. P4VP (mg/l)	conc. KI (%)	R_t (ohm cm ²)	C_{dl} (μ F cm ⁻²)	P(%)
Blanc	----	30	96	---
1	----	115	75	73,91
1	0,1	374	44	91,97
5	----	197	50	84,77
5	0,1	513	38	94,15
15	----	220	41	86,36
15	0,1	523	38	94,26
30	----	228	40	86,84
30	0,1	575	37	94,78
100	----	336	38	91,07
100	0,1	792	35	96,21

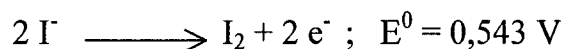
De plus, nous remarquons que l'ajout de KI augmente davantage la résistance de transfert de charges et diminue encore plus la capacité de la double couche. Ainsi, l'efficacité inhibitrice du P4VP est améliorée sensiblement en présence des ions iodure.

Par exemple, pour une concentration de 5mg/l du P4VP, la résistance de transfert de charges R_t , la capacité de la double couche C_{dl} et le taux d'inhibition sont respectivement $R_t = 197. \Omega.cm^2$, $C_{dl} = 50 \mu F/cm^2$ et $P = 84,77\%$, tandis qu'en présence de KI à 0,1%, $R_t = 513 \Omega.cm^2$, $C_{dl} = 38 \mu F/cm^2$ et $P = 94,15\%$. Ceci est probablement dû à l'adsorption préalable des anions I^- suivie par celle des molécules organiques. Ainsi, l'effet de synergie vient d'être encore une fois, mis en évidence par cette technique transitoire.

Avant de montrer l'influence du temps d'immersion sur l'efficacité inhibitrice du P4VP en présence de KI nous avons jugé utile de présenter quelques remarques ayant trait à la stabilité des ions iodure en solution acide.

En effet, en présence de l'air, les ions iodure en milieu acide ont tendance à être oxydés par l'oxygène dissous pour donner naissance aux ions triiodure [38,39].

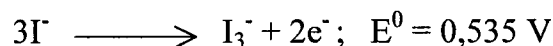
La réaction d'oxydation des ions iodure par l'oxygène dissous s'écrit:



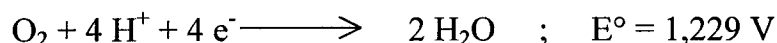
Les molécules I_2 formée lors de cette réaction se combine rapidement avec les ions I^- pour engendrer les ions I_3^- selon :



La réaction globale est alors:



L'existence des réactions d'oxydation ci-dessus est causée par la réduction de l'oxygène dissous dans la solution.



La possibilité du déroulement de ces réactions redox, du point de vue thermodynamique, peut être vérifiée en utilisant les potentiels standards à 25°C et 1 atm. C'est ainsi que les potentiels réversibles des réactions peuvent être calculés en utilisant les équations ci-dessous:

$$E (I_3^-/I^-) = 0,535 + 0,03 \log (I_3^-) / (I^-)^3 ; \text{ V/ENH}$$

$$E (O_2/H_2O) = 1,229 + 0,03 \log P_{O_2} + 0,06 \log [H^+] ; \text{ V/ENH}$$

P_{O_2} étant la pression partielle de l'oxygène dans l'air.

En supposant que $[I_3^-] = 10^{-6}$ M avec $P_{O_2} = 0,2$ atm. et $[H^+] = 1$ M à 25°C, la valeur calculée à partir de l'équation du potentiel d'équilibre du couple O_2/H_2O est égale à 1,220 V/ENH et est supérieure au potentiel du couple I_3^- / I^- qui est de l'ordre de 0,554 V/ENH. Ce résultat montre que les réactions redox sont thermodynamiquement possibles.

Bien que l'effet de l'oxydation des ions I^- sur l'inhibition n'est pas le but recherché dans cette étude, il est tout à fait clair que la formation des ions I_3^- peut réduire l'efficacité inhibitrice des ions I^- ajoutés.

La figure IV.5 présente les diagrammes de Nyquist de l'acier, au potentiel de corrosion, dans HCl 1 M contenant du P4VP à 1 mg/l en combinaison avec 0,01 % de KI à différents temps d'immersion

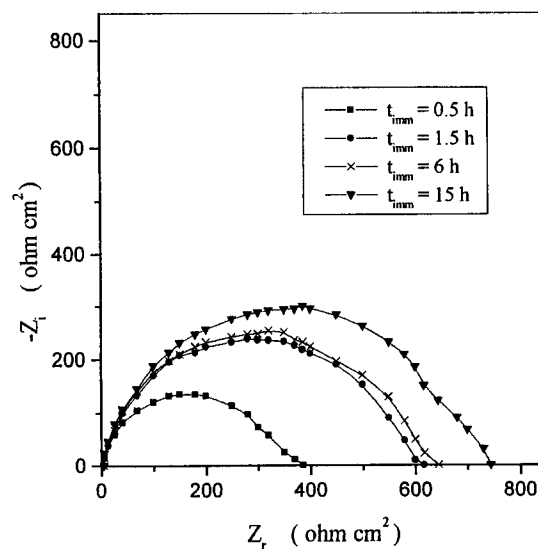


Figure IV. 5. Effet du temps d'immersion sur les diagrammes de Nyquist de l'acier dans HCl 1M en présence du P4VP 1 mg/l + KI 0,1 %.

Le tableau IV. 7 donne les valeurs de la résistance de transfert de charges R_t obtenues à partir de la figure IV. 5.

Tableau IV. 7. Effet du temps d'immersion sur R_t du
(P4VP 1mg/l + KI 0,1%)

Temps d'immersion (h)	R_t (ohm cm ²)
0.5	374
1,5	600
6,0	720
15,0	704

Nous remarquons d'après ce tableau que R_t augmente avec la durée d'immersion, tout au moins dans le domaine du temps exploré. Cette variation dans la valeur de R_t peut être due au remplacement graduel des molécules d'eau par les ions iodure et à l'adsorption des molécules du P4VP sur la surface métallique qui en outre ralentissent la réaction de dissolution de l'acier.

Ce résultat reflétant l'augmentation de l'efficacité inhibitrice de la combinaison P4VP + KI avec la durée d'immersion pourrait indiquer que la formation des ions triiodure I_3^- est peu probable à cause de la désoxygénation du milieu qui diminue considérablement la teneur en oxygène dissous.

Par ailleurs et dans le but de corréler les techniques d'impédance électrochimique et de polarisation, nous avons calculé la densité du courant de corrosion à partir des diagrammes de Nyquist et des courbes de polarisation pour différentes concentrations du P4VP en absence et en présence de KI à 0,1%. Pour ce faire, nous avons utilisé l'équation de Stern-Geary :

$$i_{\text{corr}} = \frac{b_a \cdot b_c}{2,3(b_a + b_c) \cdot R_t}$$

Le tableau IV. 8 donne les valeurs de i_{corr} et du taux d'inhibition P obtenues à partir de cette équation. Nous remarquons, ici ainsi que les valeurs de la densité du

courant de corrosion de l'acier dans HCl 1M diminuent d'une manière significative en présence du P4VP et que l'efficacité inhibitrice est davantage augmentée en présence de KI. Le niveau de réduction de i_{corr} est en bon accord avec celui obtenu à partir de l'étude potentiodynamique. Le maximum de réduction est aussi observé pour une concentration en P4VP égale à 100 mg/l.

La diminution des valeurs de i_{corr} suit le même ordre que celle relative aux valeurs de la capacité de la double couche. Notons enfin que les valeurs de l'efficacité inhibitrice obtenue en faisant usage de l'équation de Stern-Geary sont en bon accord avec celles trouvées par les autres méthodes.

Tableau IV. 8. Valeurs de i_{corr} et de l'efficacité inhibitrice relatives à la corrosion de l'acier dans HCl 1M contenant le P4VP à différentes concentrations en absence et en présence de KI à 0,1% (obtenues par l'équation de Stern-Geary).

Conc. P4VP (mg/l)	Conc. KI (%)	i_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	P (%)
Blanc	---	783	-
1	---	165	78,9
1	0,1	053	93,2
5	---	102	87,0
5	0,1	039	95,0
15	---	090	88,5
15	0,1	041	94,7
30	---	091	88,4
30	0,1	037	95,3
100	---	058	92,6
100	0,1	025	96,8

IV. 3. 4 Influence de la température

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

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

En somme, la température peut modifier les interactions entre l'électrode et la solution en absence et en présence des inhibiteurs organiques. Afin d'établir le mécanisme d'inhibition et de déterminer l'énergie d'activation, nous avons effectué des mesures potentiodynamiques de l'acier dans HCl 1M en présence et en absence de 5 mg/l de P4VP seul et en combinaison avec 0,1 % de KI, à différentes températures comprises entre 25 et 55°C. Les mêmes études ont été faites concernant la solution de KI à 0,1 %.

Il est à noter que le choix de la concentration de 5 mg/l de P4VP a été fait sur la base qu'à cette concentration, l'efficacité est déjà importante.

Les courbes de polarisation de l'acier sans et avec ajout des additives sont données sur les figures IV.6 - IV.9 à partir desquelles nous pouvons faire les remarques suivantes :

- Les courbes de polarisation cathodique se présentent toujours sous forme de droites de Tafel montrant que la réduction des ions H^+ à la surface de l'acier se fait toujours selon les mêmes mécanismes d'activation pure dans tout le domaine de température étudié.
- Le potentiel de corrosion de l'acier, E_{corr} se déplace vers les valeurs positives lorsque la température augmente et ceci pour toutes les solutions étudiées.

Les valeurs de la densité de courant de corrosion et du potentiel de corrosion de l'acier dans HCl 1M en absence et en présence des ajouts en fonction de la température sont données dans le tableau IV. 9.

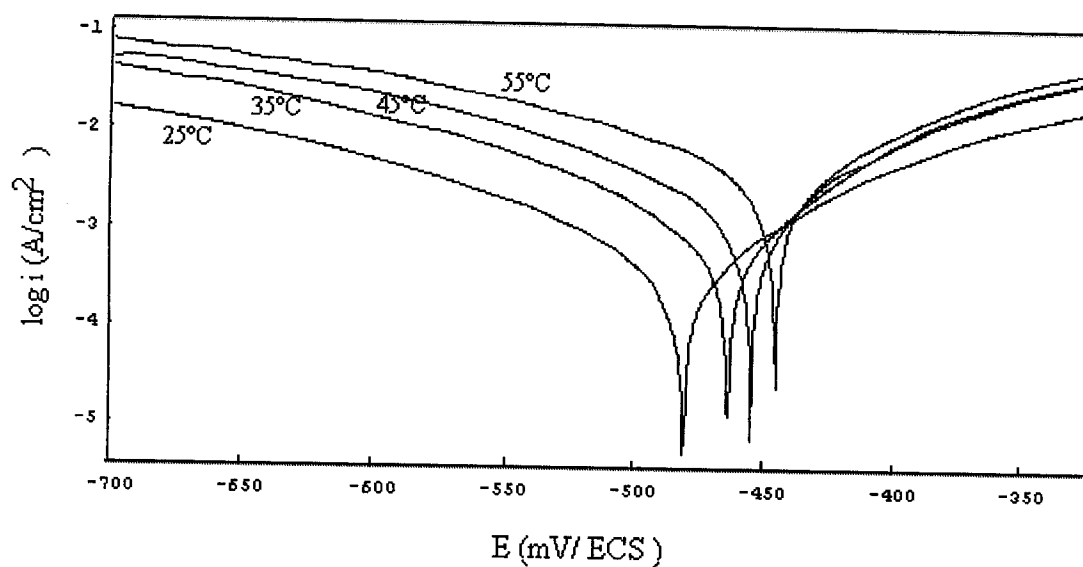


Figure IV. 6. Influence de la température sur les courbes de polarisation de l'acier en milieu HCl 1M.

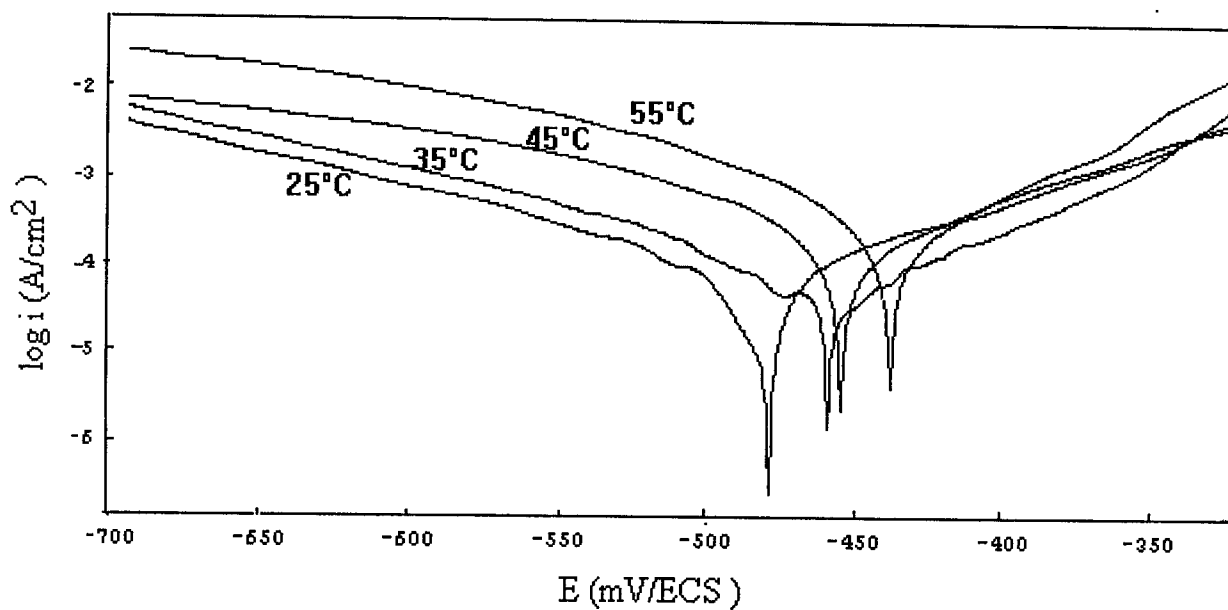


Figure IV. 7. Influence de la température sur les courbes de polarisation de l'acier en milieu HCl 1M en présence du P4VP à 5 mg/l.

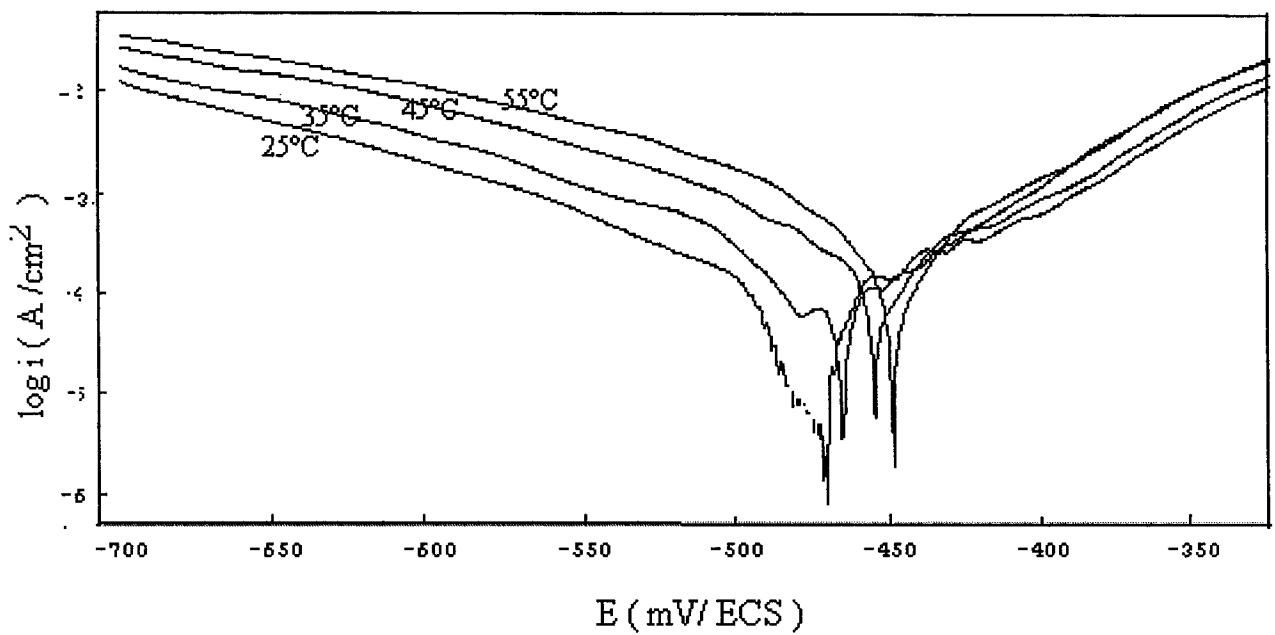


Figure IV. 8. Influence de la température sur les courbes de polarisation de l'acier en milieu HCl 1M en présence de KI à 0,1 %.

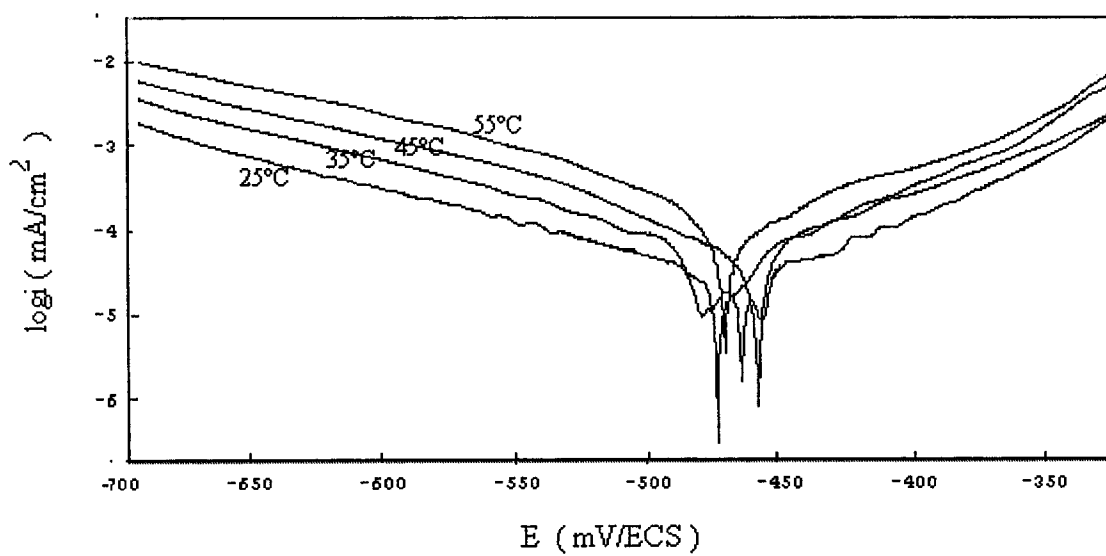


Figure IV. 9. Influence de la température sur les courbes de polarisation de l'acier en milieu HCl 1M en présence du mélange P4VP 5 mg/l + KI à 0,1 %.

Tableau IV. 9 : Influence de la température sur les paramètres électrochimiques de l'acier en milieu HCl 1M en absence et en présence des additives.

T (K)	Blanc		P4VP 5mg/l		KI 0,1 %		P4VP 5 mg/l + KI 0,1%	
	E_{corr} mV/ECS	i_{corr} $\mu A/cm^2$	E_{corr} mV/ECS	i_{corr} $\mu A/cm^2$	E_{corr} mV/ECS	i_{corr} $\mu A/cm^2$	E_{corr} mV/ECS	i_{corr} $\mu A/cm^2$
298	- 482	613	-474	100	- 470	250	- 473	32
308	- 463	2000	- 458	240	- 465	320	- 463	72
318	- 454	2718	- 453	262	- 455	406	- 458	108
328	- 444	5900	- 437	358	- 449	920	- 471	200

Il ressort de ce tableau que quelque soit le milieu, la densité de courant de corrosion augmente considérablement avec l'augmentation de la température.

Dans le but de déterminer l'énergie d'activation apparente, nous avons tracé la variation du logarithme de la densité de courant en fonction de l'inverse de la température. La figure IV.10 montre que cette variation est sensiblement linéaire (les coefficients de corrélation variant de 0,978 à 0,995) en absence et en présence du P4VP, de KI et du mélange P4VP + KI.

Les valeurs des pentes des droites obtenues nous ont permis de calculer les différentes énergies d'activations apparentes E_a (tableau 10) en utilisant l'équation d'Arrhénius :

$$\log i_{corr} = - E_a / 2,303 RT + const.$$

La valeur de E_a trouvée pour HCl 1M sans inhibiteur et qui est de 60,50 kJ/mol est en bon accord avec les valeurs des énergies d'activation apparentes, concernant l'acier dans l'acide chlorhydrique, qu'on rencontre dans la littérature [40,41]. La majorité de ces valeurs se trouve autour de 60,7 kJ/mol [41]

En présence des inhibiteurs (P4VP, KI ou P4VP + KI), le calcul montre que E_a diminue par rapport à 60,50 kJ/mol. Cette diminution peut être attribuée à la chimisorption de ces composés sur la surface de l'acier.

Tableau IV. 10. Valeurs de E_a de la corrosion de l'acier dans HCl 1M en absence et en présence des ajouts.

Echantillon	E_a (kJ mol ⁻¹)
HCl 1M	60,50
P4VP 5 mg/l	30,60
KI à 0,1%	38,67
P4VP 5mg/l + KI à 0,1 %	44,42

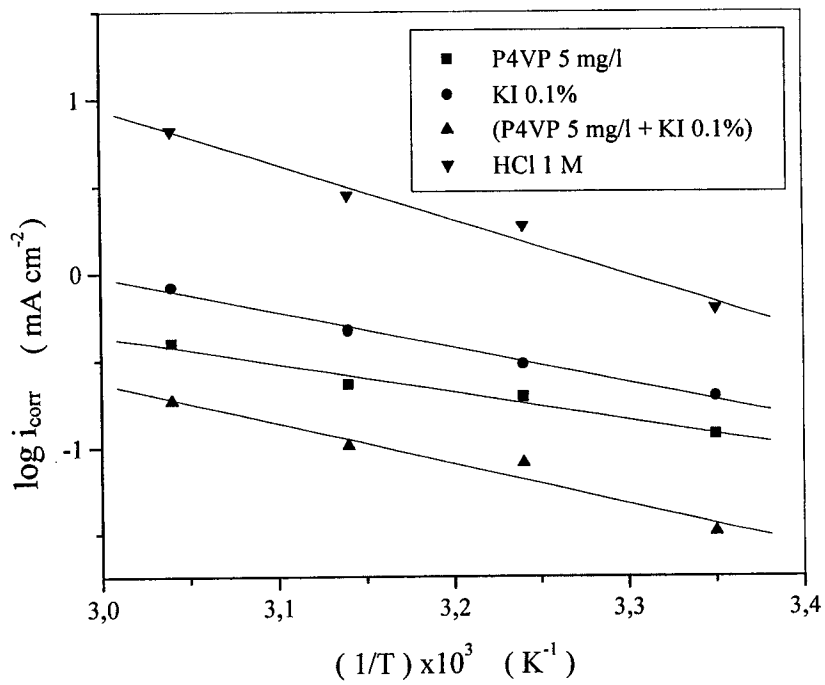


Figure IV. 10. Droites d' Arrhénius tracées à partir des valeurs de la densité de corrosion de l'acier dans différents milieux.

Il est intéressant de noter dans ce contexte que Radovici [42] a classé les inhibiteurs, selon l'effet de la température, en trois groupes :

- Le premier groupe est formé à partir des inhibiteurs dont l'efficacité inhibitrice diminue lorsque la température augmente. La valeur de E_a dans ce cas est plus grande que celle relative à la solution d'acide exempte d'inhibiteur.
- Le deuxième groupe d'inhibiteurs est caractérisé par une efficacité inhibitrice indépendante de la variation de la température. L'énergie d'activation apparente ne change pas.
- Le troisième groupe d'inhibiteurs concerne ceux dont l'efficacité inhibitrice augmente avec la température. Ici E_a du processus de corrosion diminue en présence des inhibiteurs de ce type. Ceci témoigne, d'après l'auteur de l'existence d'un type d'adsorption spécifique des inhibiteurs.

De plus, Szauer, Brandt et Foroulis [43,44] considèrent que la basse énergie d'activation du processus de corrosion en présence de l'inhibiteur en comparaison avec celle en son absence est attribuée à la chimisorption contrairement à l'adsorption physique qui généralement est accompagnée par une augmentation de E_a en présence des inhibiteurs.

Le tableau IV. 10 rassemble les valeurs de l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans HCl 1M, à différentes températures, en présence des divers additifs sous investigation. Nous remarquons qu'en présence du P4VP seul et à 5 mg/l P % augmente avec l'augmentation de la température. Par ailleurs, l'addition de KI fait augmenter le pouvoir inhibiteur du P4VP et ceci pour toutes les températures. Cependant et toujours d'après le tableau IV.10, nous observons que l'efficacité inhibitrice du mélange du P4VP + KI ne croît que très légèrement avec la température.

Ces constatations nous permettent de penser que l'adsorption des divers composés sous étude est de nature chimique.

Tableau IV. 11. Effet de la température sur l'efficacité inhibitrice obtenu à partir des mesures d'impédance.

T (K)	P4VP 5 mg/l	KI à 0,1%	P4VP 5 mg/l + KI à 0,1%
298	83,62	62,49	94,70
308	88,00	76,92	96,50
318	90,34	77,50	96,40
328	93,92	80,76	96,70

En effet, il est intéressant de souligner que le fait que P% augmente avec la température est expliqué par Ammar et El Khorafi [45] comme étant dû aux interactions spécifiques très plausibles entre la surface du fer et l'inhibiteur. Pour sa part, Ivanov [46] estime que l'augmentation de l'efficacité inhibitrice avec la température est causée essentiellement par le changement dans la nature d'adsorption : à basses températures l'inhibiteur est adsorbé physiquement tandis que la chimisorption est favorisée lorsque la température croît.

Le même phénomène est expliqué par d'autres auteurs [47] comme étant dû à l'augmentation du taux de recouvrement de la surface par l'inhibiteur. Par conséquent, à un degré de recouvrement de surface élevé, la diffusion à travers la couche contenant l'inhibiteur et les produits de corrosion devient l'étape déterminante du processus de dissolution du métal.

De leur côté, Singh et al [48] considèrent que l'augmentation de la température produit une croissance de la densité électronique autour des centres d'adsorption, ce qui explique l'augmentation de l'efficacité inhibitrice.

IV. 3. 5 Isotherme d'adsorption

L'adsorption des composés organiques à la surface du métal peut être décrite par deux principaux type d'interaction : l'adsorption physique et la chimisorption. Ces dernières sont influencées par la nature de la charge du métal, le type d'électrolyte et la structure chimique de l'inhibiteur.

Dans le but d'élucider le caractère de l'adsorption du P4VP, le type d'isotherme d'adsorption décrivant le processus doit être déterminé. A cet effet, nous avons utilisé les données du tableau IV. 4. Le taux de recouvrement θ de la surface métallique par l'inhibiteur adsorbé a été calculé [31], en supposant qu'il n'y a eu aucun changement au niveau des mécanismes des réactions anodique et cathodique, et en utilisant l'équation:

$$\theta = 1 - i'_{corr} / i_{corr}$$

où i'_{corr} et i_{corr} sont les densités de courant de corrosion en présence et en absence de l'inhibiteur.

Notre démarche consiste à ajuster les valeurs de θ calculées à partir de cette équation aux différentes isothermes incluant les modèles de Frumkin, Langmuir et Freundlich ; celui de Temkin n'étant pas applicable à cause du nombre élevé des valeurs de θ supérieures à 0,9. De loin, le meilleur ajustage a été obtenu avec l'isotherme de Langmuir.

Conformément à ce modèle et comme on l'a déjà vu, θ est lié à la concentration de l'inhibiteur par :

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C$$

où K désigne la constante d'équilibre d'adsorption.

Cette équation est idéale. Elle ne pourra être expliquée que dans le cas idéal d'une adsorption physique ou chimique accompagnée par l'absence d'interactions entre les molécules adsorbées.

La figure IV.11 présentant la variation de $\frac{C}{\theta}$ en fonction de C montre des droites avec des pentes très proches de l'unité. Ce résultat indique que l'adsorption du P4VP seul et du mélange P4VP + KI sur la surface du métal en milieu HCl 1M suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

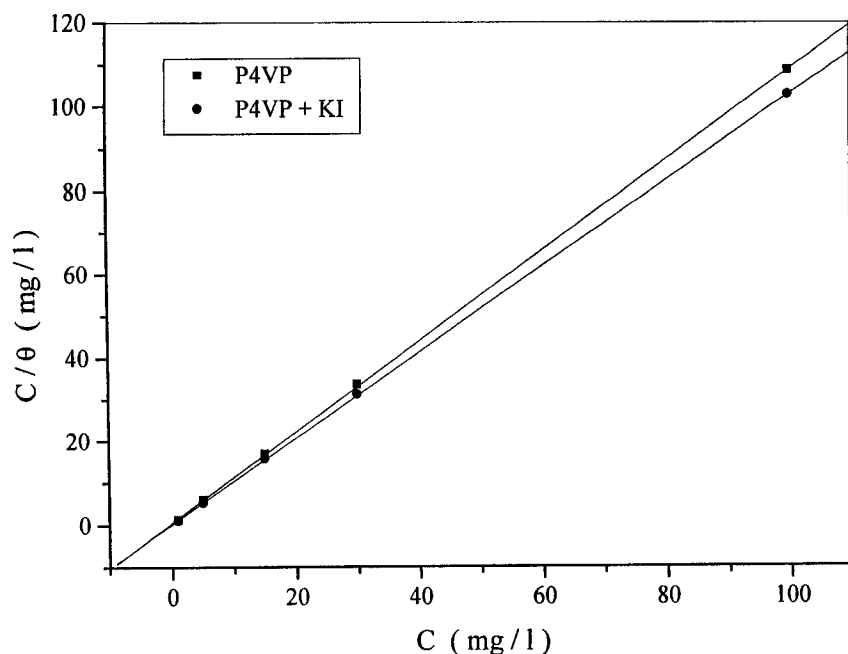


Figure IV. 11. Modèle de l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption du P4VP et du mélange P4VP + KI de l'acier dans HCl 1M (courbes de polarisation).

Les valeurs de la constante d'équilibre d'adsorption (K) du P4VP et du mélange (P4VP + KI) obtenues à partir du modèle de Langmuir sont respectivement égales à $1,68 \text{ l.mg}^{-1}$ et $4,35 \text{ l.mg}^{-1}$. A partir de ces valeurs nous constatons que le mélange (P4VP + KI) est plus fortement adsorbé que le P4VP seul. Sachant que, plus l'adsorption des molécules est importante plus l'efficacité inhibitrice est élevée, nous venons de confirmer les valeurs du taux d'inhibition préalablement obtenues par les diverses techniques utilisées.

De plus les valeurs assez élevées de K suggèrent la nature chimisorptive de l'adsorption [49]. Dans les solutions aqueuses le P4VP se trouve sous forme cationique. Ces espèces ioniques s'adsorbent au niveau des sites cathodiques de l'acier en bloquant ainsi le dégagement de l'hydrogène. De plus, le P4VP protonné peut également s'adsorber sur les sites anodiques après adsorption des ions Cl^- et surtout des ions Γ^- . L'adsorption peut également se faire par l'intermédiaire des interactions entre le doublet électronique libre de l'atome d'azote du P4VP non protonné et la surface du métal. Il ne faut pas perdre de vue, ici que les composés

organiques sont capables de provoquer des interactions à travers leurs électrons π ou leurs liaisons insaturées.

D'autre part, il est intéressant de souligner que les autres techniques utilisées à savoir la méthode gravimétrique et la spectroscopie d'impédance électrochimique nous ont, elles aussi, permis de vérifier le modèle de l'isotherme de Langmuir, figures IV.12 et IV.13. Les valeurs de K trouvées à partir des résultats relatifs à ces méthodes sont très voisines de celles de K mentionnées ci-dessus.

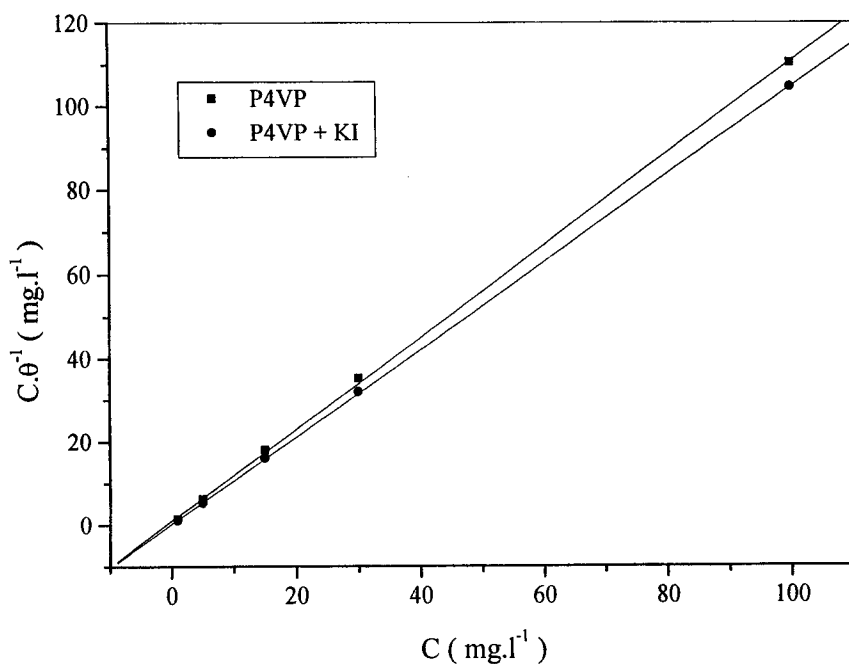
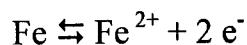


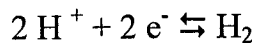
Figure IV. 12. Modèle de l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption du P4VP et du mélange P4VP + KI de l'acier dans HCl 1M (mesures gravimétriques)

Enfin, peut être est-il opportun d'essayer de montrer quantitativement comment s'effectue le phénomène d'inhibition.

Il est connu que la dissolution spontanée du fer en milieux acides peut être décrite par la réaction anodique :



accompagnée par la réaction cathodique correspondante :



La corrosion de l'acier et du fer dans les solutions acides non inhibées est contrôlée par la réaction de l'évolution de l'hydrogène [50, 51].

Selon les lois de la cinétique électrochimique, les vitesses des réactions anodiques et cathodiques en milieu acide, en présence de l'inhibiteur adsorbé sur la surface du métal peuvent être décrites par :

$$i_a = k_a (1 - \theta) \exp \left[\frac{F}{RT} Z \beta (E - \xi) \right]$$

$$i_c = k_c [H_3O^+] (1 - \theta) \exp \left\{ - \frac{F}{RT} [\alpha E + (1 - \alpha) \xi] \right\}$$

où k_a et k_c sont les constantes de vitesse correspondantes, θ est en fonction de la surface de l'électrode recouverte par l'inhibiteur, E est le potentiel d'électrode relatif à celui de la solution, ξ est le potentiel électrocinétique ou la chute de potentiel dans la couche de Helmholtz externe (CHE), α et β sont les coefficients de transfert des deux réactions tandis que Z est la charge de l'ion métallique en solution.

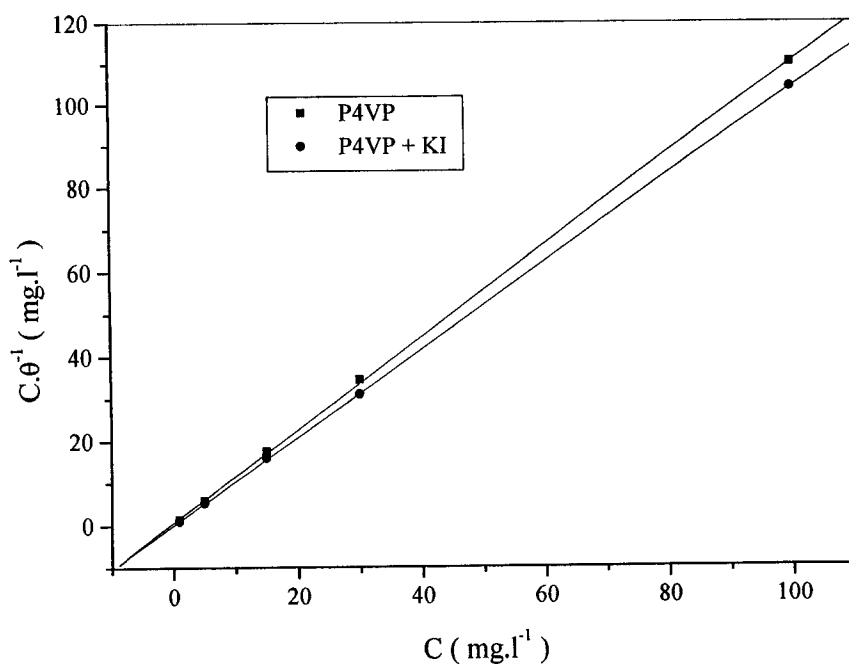


Figure IV. 13. Modèle de l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption du P4VP et du mélange P4VP + KI de l'acier dans HCl 1M (obtenu à partir des mesures d'impédance)

Nous supposons que l'ionisation de l'hydrogène et le processus du déroulement des réactions électrochimiques sont négligeables sur les sites recouverts par l'inhibiteur. De plus, il est admis que la présence des cations du fer sur la surface non recouverte n'a aucun effet.

Le P4VP influe sur la vitesse de corrosion principalement à travers la variation du taux de recouvrement θ , c'est à dire par simple effet de blocage des sites actifs. Sous sa forme cationique, le P4VP bloque l'espace de la couche de Helmholtz externe. Ceci a pour effet une diminution de la concentration de H_3O^+ sur la surface de la double couche et par conséquent la vitesse de corrosion diminue. De plus, l'adsorption des cations sur le CHE entraîne le déplacement des valeurs du potentiel ξ vers le sens positif. Ce phénomène a pour conséquence une augmentation de la surtension de l'hydrogène.

A leur tour, les liaisons chimiques qui s'établissent entre le P4VP et le fer peuvent avoir comme effet un blocage des atomes actifs de surface. D'autre part, la chimisorption des ions iodure sur la surface métallique fait croître davantage ce processus de blocage ainsi que celui de l'espace du CHE, d'où l'effet de synergie observé.

IV. 4 Conclusion

L'influence de KI sur l'inhibition de la corrosion d'un acier en présence du Poly (4 -vinylpyridine) en milieu HCl 1M a été étudiée par des méthodes gravimétriques et électrochimiques. Nous pouvons conclure que :

- Le P4VP inhibe la corrosion de l'acier dans HCl et son action est due à la chimisorption de ses molécules sur la surface du métal.
- L'efficacité inhibitrice du P4VP augmente avec sa concentration pour atteindre approximativement 91% (moyenne des résultats trouvés par les trois méthodes) à 100 mg/l.
- La présence du P4VP réduit la densité de courant de corrosion cathodique et anodique dans HCl présentant ainsi un caractère mixte.
- Un effet de synergie entre le P4VP et les ions I^- a été observé. L'addition de KI à la solution augmente davantage l'efficacité inhibitrice du P4VP. La chimisorption du P4VP a été stabilisée par la présence des ions I^- .
- L'efficacité inhibitrice du P4VP, de KI et du mélange (P4VP + KI) augmente avec la température dans le domaine 25 – 55 ° C et l'énergie d'activation est modifiée par la présence de ces composés.
- L'adsorption du P4VP et du mélange (P4VP + KI) suit l'isotherme de Langmuir.
- L'efficacité inhibitrice du mélange (P4VP + KI) croît avec le temps d'immersion.
- Les résultats obtenus par les trois méthodes sont en bon accord.

Références

- [1] G. Schmitt, Br. Corro. J. 19 (1984) 165.
- [2] A. El sayed, J. Appl. Electrochem. 27 (1992) 193.
- [3] M. Sykes, Br. Corros. J. 25 (1990) 175.
- [4] M. Ajmal, A. S. Mideen, M. A. Quraishi, Corros. Sci. 36 (1994) 79.
- [5] G. K. Gomma, M. H. Wahdan, Bull. Chem. Jpn 67 (1994) 2621.
- [6] F. Bentiss, M. Traisnel, M. Lagrenee, Corros. Sci. 42 (2000) 127.
- [7] A. S. Fouda, M. M. Gouda, S. I. Abd El- Rahman, Bull. Korean chem. Soc. 21 (2000) 1085.
- [8] X. L. Cheng, H. Y. Ma, S. H. Chen, R. Yu, X. Chen, Z. M. Yao, Corros. Sci. 41 (1999) 321
- [9] M. Ajmal, J. Rawat, M. A. Quraishi, Br. Corros. J. 34 (1999) 220.
- [10] M. A. Quraishi, M. A. Wajid Khan, M. Ajmal, S. Muralidharan, S. Venkatakrishna Iyer, Br. Corros. J. 32 (1997) 72.
- [11] R. Agrawal, T. K. G. Namboodhiri, Corros. Sci. 30 (1990) 37.
- [12] S. Kerbit, B. Hammouti, Appl. Surf. Sci. 93 (1996) 59.
- [13] Y. Tianguo, W. Lin, V. Otieno-alego, D. P. Schweinsberg, Corros. Sci. 37 (1997) 975.
- [14] D. P. Schweinsberg, G. A. Hopc, A. Trueman, V. Otieno- Alego, Corros. Sci. 38 (1996) 587.
- [15] B. M. Abo El-Khair, Corros. Prev. and control, 30 (1983) 14.
- [16] J. Jang, H. Ishida, Corros. Sci. 33 (1992) 1053.
- [17] M. N. Desai, B.C. Thakar, P.M. Chhaya, M.H. Gandhi, Corros. Sci. 19 (1979) 9.
- [18] A. A. Abd El Fattah, K. M. Atia, F. S. Ahmed, M. I. Roushdy, Corros. Prev. and control 30 (1987) 14.
- [19] R. R. Annand, R. M. Hurd, N. Hackerman, J. Electrochem. Soc. 112 (1965) 138.
- [20] B. M. Abo El- Khair, O. R. Khalifa, I. A. Abdel-Hamid, A. M. Azzam, Corros. Prev. and control 34 (1987) 152.
- [21] H. Okahara, R. Ueda, M. Kozai, Y. Matsuda, Y. Kera, M. Kamata Hyomen

- Gijutsu 46 (1995) 851.
- [22] V. I. Zavrazhina, Yu. N. Mikhailovskii, P. I. Zubov, *Zashchita Metallov* 3 (1967) 700.
- [23] H. Okahara, M. Kozai, Y. Matsuda, *Hyomen Gijutsu* 45 (1994) 1164.
- [24] O. R. Khalifa, I. A. Abdul Hamid, S. M. Mokhtar, A. A. Kassab, *Asian J. Chem.* 5 (1993) 749.
- [25] B. M. Abo El-Khair, S. M. Abdel Wahaab, E. M. Mabrouk, *Surf. Coat Technol.* 27 (1986) 317.
- [26] Y. Abed, Z. Arrar, B. Hammouti, A. Aouniti, S. Kertit, A. Mansri, *J. Chem. Phys.* 96 (1999) 1347.
- [27] Y. Abed, B. Hammouti, F. Touhami, A. Aouniti, S. Kertit, A. Mansri, K. El kacemi, *Bull. Electrochem.* 17 (2001) 105.
- [28] Y. Abed, Z. Arrar, B. Hammouti, M. Taleb, S. Kertit, A. Mansri, *Anti. Corros. Meth. and Mat.* 48 (2001) 304.
- [29] Y. E. Kirsh, S. K. Plujhnov, T. M. Shomina, V. A. Kabanov, V. A. Karjin, *Vysokomolek Soedin A12* (1970) 186.
- [30] Y. E. Kirsh, O. P. Komarova, G. M. Lukovkin, *Europ. Polymer. J.* 9 (1973) 1405.
- [31] T. Tsuru, S. Haruyama, *Boshuku Gijutsu (Corros.Eng.)* 27 (1978) 573.
- [32] M. B. Abo El Khair, I. A. Abdel Hamed, *Corros. Sci.* 16 (1976) 169.
- [33] K. Aramaki, N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.* 116 (1969) 588.
- [34] S. Syed Azim, S. Muralidharan, S. Venkatakrishna Iyer, B. Muralidharan, T. Vasudevan, *Br. Corros. J* 33 (1998) 297.
- [35] F. Mansfeld, M. W. Kending, S. Tsai, *Corrosion* 37 (1982) 301.
- [36] F.M. Onahue et K.Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, 114, (1967) 1012.
- [37] S.Muralidharm, K.L.N.Phani, S.Pichumani, S.Ravichandran et S.V.K.Iyer, *J. Electrochem. Soc.*, 142, (1985) 1478.
- [38] G.Jones, *J. Phys.*, 34, (1930) 673.
- [39] T. Moeller, *Inorganic Chemistry, An Advanced Text Book*, Wiley Intl (Ed), John Wiley & Sons Inc., New York, (1952) 453.
- [40] G. Perboni, G. Roccini, 10th ICMC, Madras, India, 1988, p. 193.

- [41] O. Riggs, I. R. Hurd, M. Ray, *Corrosion* 23 (1967) 252.
- [42] O.Radovici, *Proceedings of the 2 nd European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ferrara, 1965, p –178.*
- [43] T. Szauer, A. Brandt, *Electrochim. Acta* 26 (1981) 1209.
- [44] Z.A. Foroulis, *Proceedings of the 7th European Corrosion Inhibitors, Ferrara, 1990, p. 149.*
- [45] I. A. Ammar, F. M. El Khorafi, *Werkstoffe und Korrosion* 24 (1973) 702.
- [46] E. S. Ivanov, *Inhibitors for Metal corrosion in Acid Media, Metallurgy, Moscow, 1986*
- [47] L. N. Putilova, S. A.Balesin, V. P. Barranik, *Metallic Corrosion Inhibitors, Pergamon Press, New York, 1960.*
- [48] D.D.N.Singh, R.S.Chadhary, B.Prakash et C.V.Agrawal, *Br. Corros.J.*, 14 (1979) 235.
- [49] R.F.V.Villamil, P.Corio, J.C.Rubim et S.M.L Agostinho, *J. Electrochem.* 535 (2002) 75.
- [50] N.P.Zhuk, *Course on Corrosion and Metal Protection, Metallurgy, Moscow, 1976.*
- [51] I.L.Rosenfeld, *Corrosion Inhibors, Chimia, Moscow, 1977.*

CHAPITRE V

INFLUENCE DES IONS I^- SUR L'INHIBITION DE LA CORROSION D'UN ACIER DOUX EN MILIEU H_2SO_4 0,5 M PAR LE POLY(4-VINYLPYRIDINE)

V. 1. Introduction

L'utilisation des acides trouve une large application dans le domaine industriel. Or, les solutions aqueuses acides constituent généralement des milieux agressifs pour les métaux et alliages. Pour pallier ce phénomène indésirable, les inhibiteurs organiques dont le mode d'action résulte généralement de leur adsorption sur la surface du métal sont les plus fréquemment employés. Leur choix dépend du type d'acide, de sa concentration, de la température et du matériau métallique exposé à l'action de la solution acide. Ainsi, les inhibiteurs contenant du soufre sont efficaces dans l'acide sulfurique [1-4], tandis que ceux contenant l'azote tels que les hétérocycles azotés [5-10] et les aminoacides [11] sont efficaces en milieux chlorhydriques. Concernant les autres types d'inhibiteurs, il est reconnu que les polymères hydrosolubles révèlent un intérêt particulier. Khalifa et col [12] ont montré l'efficacité inhibitrice importante du poly(4-vinylpyridine) vis-à-vis de la corrosion du cuivre en milieu HNO_3 3 M. D'autre part, de bons résultats ont été trouvés avec le même polymère et ses dérivés concernant l'inhibition de la corrosion du fer dans H_2SO_4 1 M [13,14], de l'alliage Cu60-Zn40 dans HNO_3 0,5 M [15], de l'acier dans HCl 1 M et $HClO_4$ 1 M [16,17] et du zinc dans H_2SO_4 1 M [18].

Par ailleurs, il est connu que l'inhibition de la corrosion peut être améliorée par la présence de plusieurs inhibiteurs dans le milieu corrosif. Ce phénomène appelé effet de synergie a été étudié, dans le cas de l'influence des ions iodure, par différents auteurs [19-22].

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'influence des ions iodure sur la corrosion d'un acier doux dans H_2SO_4 0,5 M en présence du poly(4-vinylpyridine). Des mesures gravimétriques et électrochimiques ont été effectuées pour réaliser cette étude.

V. 2. Conditions expérimentales

Le poly (4-vinylpyridine) a été synthétisé selon la méthode décrite précédemment.

La solution corrosive est une solution H_2SO_4 0,5 M, obtenue par dilution de l'acide concentré à 98% de marque Prolabo avec de l'eau bidistillée. Le milieu d'essai est préalablement désaéré pendant une heure par barbotage d'azote pur.

Le matériau utilisé est un acier doux de composition: 0,14% C, 0,21% Si, 0,01% Al, 0,012% S, 0,09% Mn, 0,06% Cu et 99,37% Fe. Les échantillons d'acier sont préparés, avant immersion dans les solutions, par un polissage au papier abrasif de granulométrie décroissante allant jusqu'à 1000, puis ils sont rincés à l'eau bidistillée, dégraissés par l'éthanol et séchés à l'étuve.

Les mêmes techniques que celles décrites dans le chapitre précédent ont été utilisées pour mener cette étude. Ici, nous avons mesuré également la résistance de polarisation, R_p . Sa détermination s'est faite dans les mêmes conditions que le tracé des courbes de polarisation c-à d avec une vitesse de balayage de 30 mV/mn qui nous a permis de nous placer dans des conditions



quasi-stationnaires et d'avoir une bonne reproductibilité des résultats [24]. La mesure est réalisée dans un intervalle de potentiel de ± 10 mV centré au potentiel d'abandon.

V. 3. Résultats et discussion

V. 3. 1. Courbes et résistances de polarisation

V.3.1.1. Influence de la concentration du P4VP

La figure V.1 représente les courbes de polarisation cathodiques et anodiques de l'acier, en milieu H_2SO_4 désaéré sans et avec addition du P4VP à différentes concentrations. Les paramètres électrochimiques tirés de ces courbes sont donnés dans le tableau V.1.

L'efficacité inhibitrice du P4VP est donnée par la relation:

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

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

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

- Les courbes de polarisation cathodique 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 du P4VP 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 de l'inhibiteur.
- L'action du P4VP se traduit par une diminution des courants anodiques et cathodiques. Ce résultat montre que l'addition de l'inhibiteur réduit la dissolution anodique du fer et retarde l'évolution de la décharge des ions

H^+ . Cependant, aux potentiels supérieurs à -300 mV, le P4VP ne montre aucun effet sur les courbes anodiques. Ceci suggère que l'action inhibitrice du P4VP dépend du potentiel et qu'un processus de désorption apparaît aux potentiels élevés.

- L'efficacité inhibitrice du P4VP augmente avec la concentration et atteint une valeur maximale de l'ordre de 75% à 10 mg/l.
- Le potentiel de corrosion varie très peu avec l'augmentation de la concentration du P4VP, confirmant ainsi le caractère mixte de l'inhibiteur avec toutefois une légère tendance anodique.

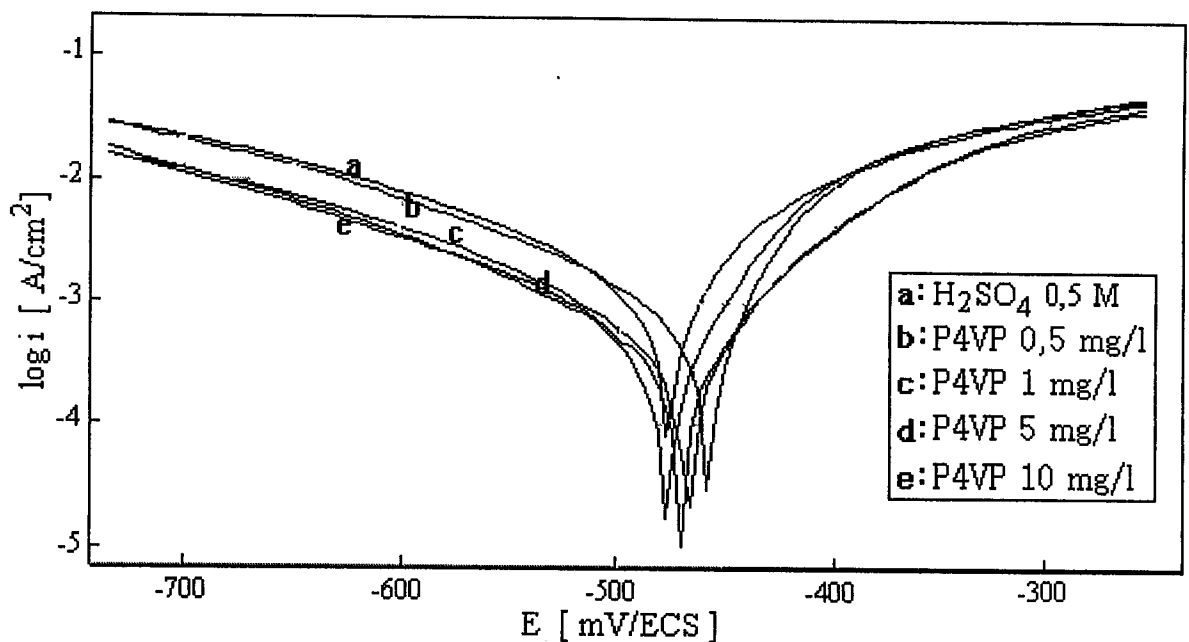


Figure V. 1. Courbes de polarisation de l'acier dans H_2SO_4 0,5 M sans et avec addition du P4VP à différentes concentrations.

Sur le tableau V. 1 nous avons reporté les valeurs de la résistance de polarisation R_p pour les différentes concentrations du P4VP. Nous remarquons que R_p augmente avec la concentration de l'inhibiteur pour se stabiliser autour d'une valeur maximale de $80 \Omega \text{ cm}^2$ à 10 mg/l. L'efficacité inhibitrice est déterminée, dans ce cas, par la relation suivante:

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

où R_p et R'_p représentent les résistances de polarisation en absence et en présence de l'inhibiteur. Le taux d'inhibition maximal déterminé par cette méthode est de 78,7%.

Tableau V. 1. Efficacité inhibitrice et paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes courant-tension et des mesures de résistance de polarisation de l'acier dans H_2SO_4 0,5 M sans et avec addition du P4VP à différentes concentrations.

Conc. du P4VP (mg/l)	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	R_p ($\Omega.cm^2$)	b_c (mV/dec)	(P) $_{icorr}$ (%)	(P) $_{Rp}$ (%)
H_2SO_4 0,5 M	-478	1860	17	230	-	-
0,5	-461	966	26	200	48,1	34,6
1	-477	599	46	191	67,8	63,0
5	-468	548	75	194	70,5	77,3
10	-470	462	80	190	75,2	78,7

V.3.1.2. Influence de la concentration de KI

La résistance de polarisation, le courant de corrosion de l'acier ainsi que l'efficacité inhibitrice sont déterminés dans H_2SO_4 0,5 M en présence du P4VP 5 mg/l et à différentes concentrations de KI. Les résultats sont regroupés dans le tableau IV.2 dont l'analyse permet de constater que l'addition de KI s'accompagne d'une nette diminution du courant de corrosion et d'une augmentation de la résistance de polarisation. Ce résultat met en évidence l'effet de synergie entre le P4VP et les ions I^- . Le maximum de synergie est observé pour une concentration de KI égale à 0,02% et toute

augmentation ultérieure de la concentration de KI est accompagnée par une diminution de la valeur de l'efficacité inhibitrice.

Tableau V. 2. Paramètres de polarisation de l'acier dans H₂SO₄ 0,5 M contenant le P4VP à 5 mg.l⁻¹ en présence de KI à différentes concentrations.

Conc. de KI (%)	E _{corr} (mV/EC)	i _{corr} (μA.cm ⁻²)	R _p (Ω.cm ²)	b _c (mV/dec)	P _{icorr} (%)	P _{Rp} (%)
-	-468	548	075	194	70,5	77,3
0,01	-466	133	146	190	92,8	88,3
0,02	-445	80	163	145	95,7	95,7
0,10	-462	96	154	176	94,8	88,9
0,15	-464	136	142	186	92,7	88,0

V.3.1.3 Effet de synergie entre le P4VP et les ions I⁻

Les courbes de polarisations de l'acier, en milieu H₂SO₄ 0,5 M désaéré avec KI à 0,02% et pour différentes concentrations du P4VP sont illustrées par la figure V. 2.

Les valeurs associées aux paramètres électrochimiques déterminées à partir de ces courbes et des expériences ayant trait aux mesures de la résistance de polarisation ainsi que les efficacités inhibitrices sont données dans le tableau V. 3.

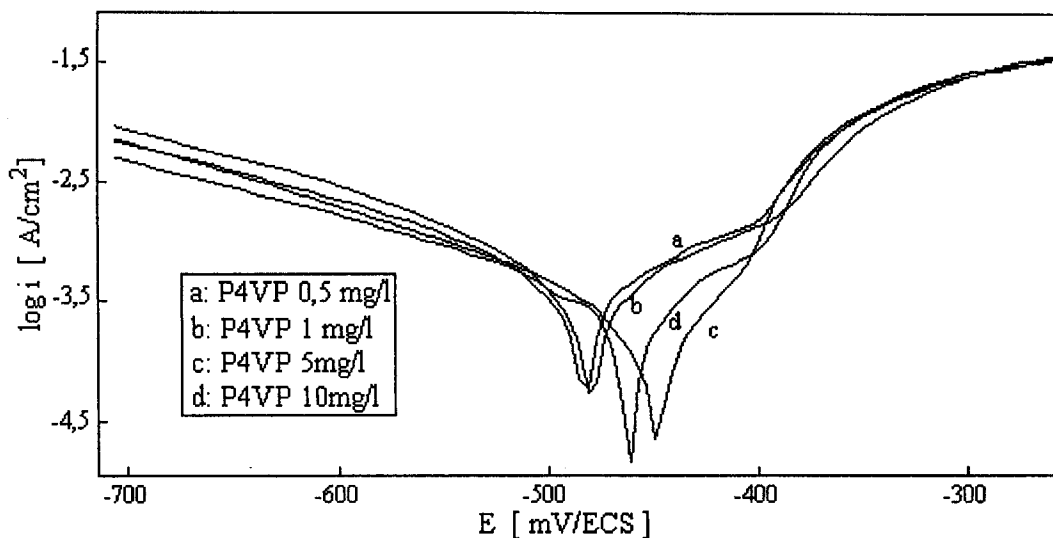


Figure V. 2. Courbe de polarisation de l'acier en milieu H_2SO_4 0.5 M désaéré en présence du P4VP à différentes concentrations et de KI à 0,02%.

Les courbes cathodiques se présentent, ici également, sous forme de droites de Tafel et la présence simultanée du P4VP et de KI n'a pas une influence notable sur les valeurs de leur pente. Le mélange KI + P4VP influe donc très peu sur le mécanisme de réduction du proton. Dans le domaine anodique, l'action conjointe du P4VP et du KI se traduit par une diminution nette des densités de courant d'oxydation. De plus, nous remarquons que le potentiel de désorption, E_u , correspondant à l'augmentation rapide du courant dans la deuxième région anodique reste pratiquement constant quelle que soit la concentration du P4VP. Il est important de noter dans ce contexte que sous l'influence de KI, ce potentiel est déplacé à droite par rapport à celui relatif au P4VP seul. En effet, dans ce dernier cas, l'augmentation rapide des courants anodiques apparaît à des potentiels proches du potentiel de corrosion, notamment pour les faibles concentrations du P4VP. Ainsi, l'ensemble (P4VP + KI) combine l'avantage de KI (E_u élevé) et celui de P4VP (assez grande efficacité inhibitrice).

De plus, nous constatons à partir du tableau V. 3, d'une part, une augmentation de l'efficacité inhibitrice par rapport à celle du P4VP seul et, d'autre part, un déplacement du potentiel de corrosion vers les valeurs positives sous l'effet de la présence de KI. Ce résultat peut être expliqué par l'adsorption des ions Γ à la surface de l'acier qui a pour conséquence de favoriser celle du P4VP aux faibles potentiels.

Tableau V. 3. Efficacité inhibitrice et paramètres électrochimiques obtenus par mesure de polarisation de l'acier dans H_2SO_4 0,5 M en présence de P4VP à différentes concentrations et de KI 0,02%.

Conc. du P4VP (mg.l^{-1})	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} ($\mu\text{A.cm}^{-2}$)	R_p ($\Omega.\text{cm}^2$)	b_c (mV/dec)	(P) i_{corr} (%)	(P) R_p (%)
H_2SO_4 0,5 M	-478	1860	17	230	-	-
0,5	-477	262	47	166	85,9	63,8
1	-481	197	71	170	89,4	76,1
5	-445	80	163	145	95,7	89,6
10	-453	106	121	170	94,3	85,9

L'effet de synergie entre le P4VP et les ions Γ est mis en évidence aussi par les valeurs de la résistance de polarisation qui augmentent sensiblement comparées à celle relatives au P4VP seul ou à KI seul. Ceci peut être dû au fait que l'ajout de KI stabilise l'adsorption du P4VP à la surface de l'acier. Cette stabilisation apparaît grâce aux interactions électrostatiques entre les ions Γ et les polycations P4VP^+ . Toutefois, il est possible que le rechargement négatif de la surface du métal ne soit pas l'unique cause de l'effet de synergie. En effet, d'après Frumkin [25], la chimisorption des

anions peut rendre l'électrode partiellement hydrophobe. De plus, Aramaki [26] a souligné que l'adsorption des bases molles telles que les ions I^- a pour effet de rendre la surface de l'électrode plus molle. Aussi, ces deux facteurs ont pour conséquence de faciliter l'adsorption sur le métal de larges molécules organiques telles que le P4VP. D'autre part, il est utile de noter que les composés organiques sont capables de provoquer des interactions molles à travers leurs électrons π ou leurs liaisons insaturées.

V.3.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

V.3.2.1 Influence de la concentration du P4VP

La figure V. 3 représente les diagrammes de Nyquist de l'acier dans H_2SO_4 non désaéré en absence et en présence de l'inhibiteur P4VP.

Nous remarquons, pour toutes les concentrations utilisées, la présence d'une seule boucle capacitive correspondant à la résistance de transfert de charge. A partir de ces diagrammes réalisés aux potentiels d'abandon, nous avons pu accéder aux valeurs de la résistance de transfert de charges R_t et de la capacité de la double couche C_{dl} et par conséquent à l'efficacité inhibitrice du P4VP dans les conditions opératoires utilisées.

Les valeurs de la résistance de transfert de charge sont calculées à partir de la différence d'impédance aux hautes et basses fréquences sur l'axe des réels, tel que suggéré par Haruyama et Tsuru [27]. La capacité de la double couche C_{dl} est déterminée à la fréquence pour laquelle la partie imaginaire de l'impédance est maximale ($-Z''_{max}$) à partir de l'équation:

$$f(-Z''_{max}) = \frac{1}{2\pi C_{dl} R_t}$$

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

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

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

Les paramètres relatifs aux mesures des impédances électrochimiques de l'acier en milieu H_2SO_4 0,5 M avec et sans P4VP sont regroupés dans le tableau V. 4 à partir duquel nous pouvons faire les remarques suivantes:

- La résistance de transfert de charge augmente avec la concentration de l'inhibiteur tandis que la capacité de la double couche diminue au fur et à mesure que la quantité du P4VP croît. La diminution de C_{dl} est due à l'adsorption de l'inhibiteur à la surface de l'acier qui a pour effet de réduire la constante diélectrique du milieu, ϵ , et/ou d'augmenter l'épaisseur de la double couche électrique d ($C_{dl} = \frac{\epsilon\epsilon_0}{d}$). Le comportement électrochimique, au potentiel d'abandon, peut être décrit par un schéma électrique équivalent simple constitué par une capacité en parallèle avec une résistance, le tout en série avec la résistance de l'électrolyte.
- L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de l'inhibiteur pour atteindre une valeur maximale de 78% à 10 mg/l. Ce résultat est en bon accord avec ceux trouvés par les mesures de résistances de polarisation et des densités de courant de corrosion.

V.3.2.2. Influence de KI

La figure V. 4 représente les diagrammes de Nyquist de l'acier, au potentiel de corrosion, dans H_2SO_4 0,5M contenant différentes concentrations du P4VP en présence de KI à 0,02%. Les caractéristiques électrochimiques (R_t et C_{dl}) ainsi que l'efficacité inhibitrice correspondante à ces mesures sont regroupées dans le tableau V.5.

Nous observons une augmentation de R_t et une diminution de C_{dl} avec la concentration du P4VP. Nous remarquons, par ailleurs, que ces variations sont plus accrues par rapport à celles observées dans le cas du P4VP seul.

Ce phénomène peut être expliqué par l'adsorption conjointe des anions Γ et du P4VP à la surface de l'acier.

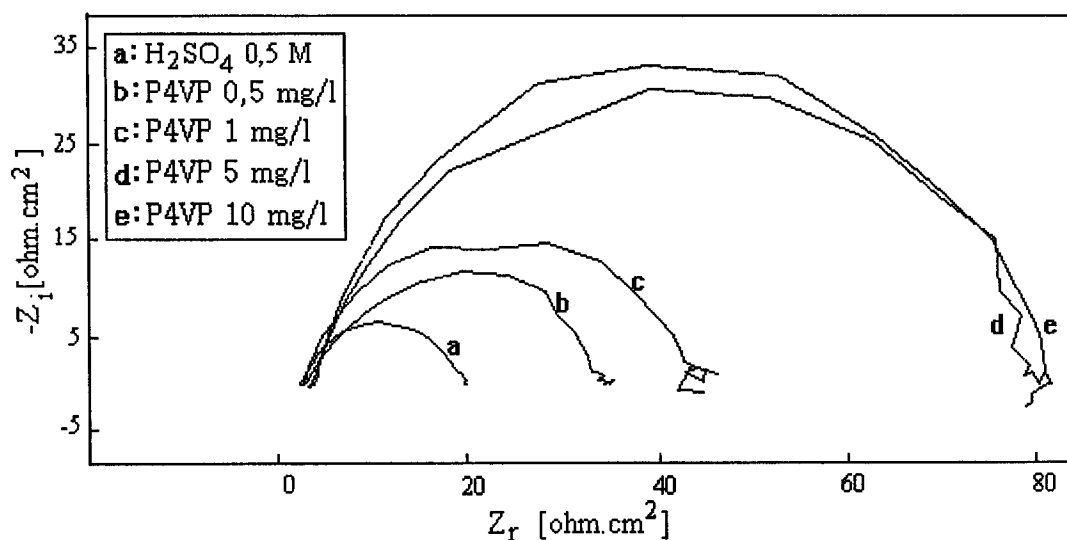


Figure V. 3. Diagrammes de Nyquist de l'acier en milieu H_2SO_4 0,5 M sans et avec addition du P4VP à différentes concentrations

Tableau V. 4. Efficacité inhibitrice et paramètres relatifs aux mesures d'impédance électrochimique de l'acier en milieu H_2SO_4 0,5 M sans et avec ajout du P4VP

Conc. du P4VP (mg.l ⁻¹)	R_t ($\Omega.cm^2$)	C_{dl} ($\mu F.cm^{-2}$)	P (%)
H_2SO_4 0,5 M	17	233	-
0,5	30	159	42,0
1	44	95	60,4
5	77	83	77,4
10	80	81	78,0

Au vu des résultats du tableau V. 5, nous constatons également que l'addition de KI améliore l'efficacité inhibitrice du P4VP. En effet, le maximum du taux d'inhibition est de l'ordre de 92% en présence de KI alors qu'il ne dépassait pas 78 % en son absence. Ainsi, l'effet de synergie entre le P4VP et les ions I⁻ vient d'être confirmé par cette méthode transitoire.

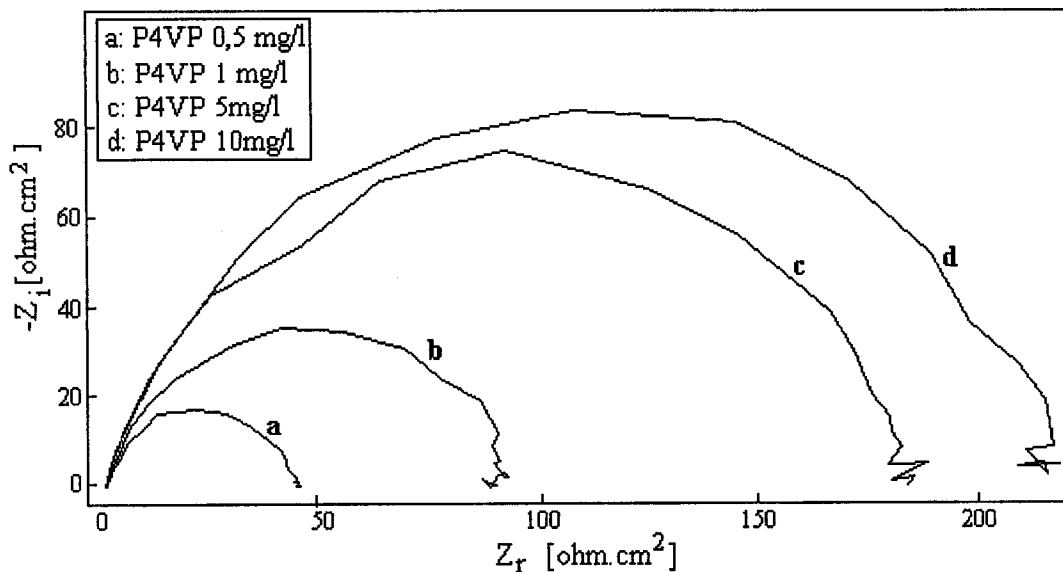


Figure V. 4. Diagrammes de Nyquist de l'acier en milieu H₂SO₄ 0,5 M en présence du P4VP à différentes concentrations et de KI à 0,02%.

Tableau V. 5 Efficacité inhibitrice et paramètres relatifs aux mesures des impédances électrochimiques de l'acier en milieu H₂SO₄ 0,5 M en présence de KI à 0,02 % et de P4VP à différentes concentrations.

Conc. du P4VP (mg.l ⁻¹)	R _t (Ω.cm ²)	C _{dl} (μF.cm ⁻²)	P (%)
H ₂ SO ₄ 0,5 M	17	233	-
0,5	44	148	61,4
1	90	72	81,1
5	186	55	90,9
10	215	46	92,1

V.3.2.3. Influence du temps d'immersion

La technique d'impédance électrochimique a été aussi utilisée pour suivre l'évolution du comportement de l'acier en milieu H_2SO_4 0,5 M en absence et en présence du P4VP à 10 mg/l seul et en combinaison avec KI à 0,02% en fonction du temps d'immersion. Les paramètres électrochimiques issus de cette étude ainsi que les valeurs de l'efficacité inhibitrice sont données dans le tableau V.6.

L'analyse de ce tableau nous permet de faire les remarques suivantes:

- Les valeurs de la résistance de transfert de charge en milieu H_2SO_4 0,5 M en absence de l'inhibiteur diminuent avec le temps d'immersion tandis que celles de la capacité de la double couche augmentent.
- En présence du P4VP à 10 mg/l, la résistance de transfert de charge augmente au début de l'immersion, atteint une valeur maximale puis commence à diminuer pour rester quasi-inchangée après deux heures d'immersion avec cependant une légère tendance à la baisse. La capacité C_{dl} suit le chemin inverse. Ce résultat laisse penser qu'après une heure d'immersion, l'inhibiteur se désorbe partiellement de la surface du métal pour plus ou moins se stabiliser après une durée de contact dépassant les deux heures. Notons que ce phénomène a été observé pour les différentes concentrations du P4VP.
- Après ajout de KI à 0,02%, R_t augmente aussi au début de l'immersion et atteint une valeur quasi-constante, sans passer par un maximum, après deux heures d'immersion avec une tendance à la baisse très faible dans ce cas. L'effet inverse a été constaté quant à la l'évolution de la capacité en fonction du temps d'immersion. Il semble que la variation des valeurs de R_t et de C_{dl} est due à un remplacement graduel des molécules d'eau par le P4VP dont la stabilité est renforcée en présence des anions I^- .

Tableau V. 6. Influence du temps d'immersion sur l'efficacité inhibitrice et sur les paramètres relatifs aux mesures d'impédance électrochimique de l'acier dans H₂SO₄ 0,5 M en absence et en présence du P4VP et du mélange P4VP + KI.

Milieu	Temps d'immersion (h)	R _t (Ω.cm ²)	C _{d,1} (μF.cm ⁻²)	P (%)
H ₂ SO ₄ 0,5 M	0,5	18,0	100	-
	1	17,8	146	-
	2	17,4	233	-
	4	17,1	385	-
	6	14,6	445	-
	20	12,0	1338	-
P4VP 10 mg.l ⁻¹	0,5	54,3	90,2	66,8
	1	88,7	72,7	79,9
	2	80,0	83,0	78,2
	4	79,0	83,8	78,3
	6	77,1	84,1	81,3
	20	76,0	84,0	84,2
P4VP 10 mg.l ⁻¹ + KI 0,02%	0,5	110	73,1	83,6
	1	192	52,4	90,7
	2	211	46,5	91,7
	4	212	47,1	91,9
	6	210	47,3	93,0
	20	208	48,0	94,2

V.3.2.4. Détermination du potentiel de charge nulle (PCN).

La charge de la surface du métal est due à l'existence d'un champ électrique à l'interface métal/ solution. Elle peut être définie par la position du potentiel de corrosion par rapport au potentiel de charge nulle $E_q = 0$. La différence $\phi = E - E_q$ est appelée potentiel de corrosion rationnel d'Antropov (dans l'échelle réduite). Si le potentiel ϕ est négatif, l'électrode se chargera négativement favorisant ainsi l'adsorption des cations. Dans le cas inverse, c'est plutôt l'adsorption des anions qui sera facilitée. La position du potentiel de charge nulle a été très utilisée dans l'interprétation de l'effet de synergie « positif » observé dans le cas de l'inhibition du fer en milieu H_2SO_4 par des cations organiques en présence des ions halogénures [28,29].

Dans la même optique et dans une tentative d'élucider le mécanisme de l'effet de synergie, nous avons étudié au moyen de la spectroscopie d'impédance électrochimique, l'influence de la charge de l'électrode de l'acier sur la capacité de la double couche et sur la résistance de transfert de charge. L'étude de l'évolution de R_t et de C_{dl} en fonction du potentiel E , figures VI.5 et VI.6, permet de déterminer la zone de charge de l'électrode pour laquelle il y'a un maximum d'adsorption [30]. Dans notre milieu d'étude il existe les ions iodure et le P4VP sous forme protonée. Lorsque l'acier est immergé dans une solution de H_2SO_4 contenant le P4VP et les ions iodure, trois cas d'espèces adsorbées à la surface du métal peuvent entrer en jeu :

- Quand la charge de l'électrode est très négative par rapport au potentiel de charge zéro, les molécules d'eau protonées et le P4VP sous forme cationique sont directement liés à la surface de l'acier. Plus l'acier se charge négativement plus l'adsorption du P4VP augmente.
- Quand la charge de l'électrode devient positive, les ions I^- sont les premiers à s'adsorber sur la surface de l'acier, ceci facilite l'adsorption du P4VP sous forme cationique et les molécules d'eau protonées à la surface

de l'alliage. Une augmentation de la charge positive de la surface entraîne une augmentation de l'adsorption du P4VP.

- Au potentiel de charge nulle, il n'y a aucun excès ionique et nous sommes en présence d'un équilibre l'adsorption des anions et des cations à la surface. Une fraction de P4VP est adsorbée en formant des liaisons de type « donneur-accepteur » entre les orbitales « d » non saturées du fer et les électrons π de la pyridine, ceci diminue la concentration du P4VP en solution mais moins que précédemment, car dans le cas d'une adsorption parallèle, la quantité moléculaire du P4VP à la surface de l'acier est faible, voire négligeable par rapport à l'adsorption ionique.

Le potentiel de charge nulle est défini comme suit :

$$C = \partial q / \partial E$$

Au potentiel de charge nulle, la capacité passe par un minimum [31].

$$E = E_{PCN} \quad ; \quad \partial C / \partial E = 0$$

Nous observons, d'après les figures V. 5 et V. 6, que le PCN de l'acier dans H_2SO_4 0.5 M en présence du P4VP à 5 mg/l, a une valeur approximativement égale à -485 mV/ECS. Etant donné que le potentiel de corrosion de l'acier dans les mêmes conditions est de -468 mV/ECS, le potentiel ϕ prend une valeur positive égale à 17 mV / ECS. Ce résultat nous permet de suggérer que les anions I^- seront les premiers à s'adsorber sur la surface de l'acier la rendant ainsi négative, ce qui engendre par la suite l'adsorption du P4VP sous forme cationique via des liaisons électrostatiques avec les I^- déjà adsorbés.

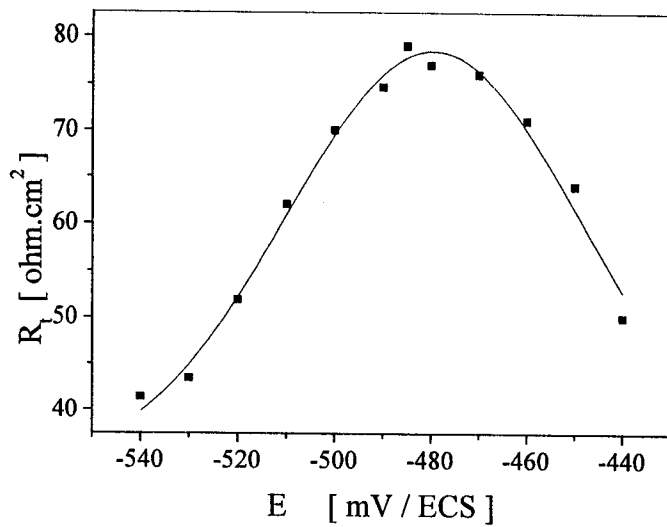


Figure V. 5. Evolution de la résistance de transfert de charge de l'acier en milieu H_2SO_4 0,5 M en présence du P4VP à 5 mg /l.

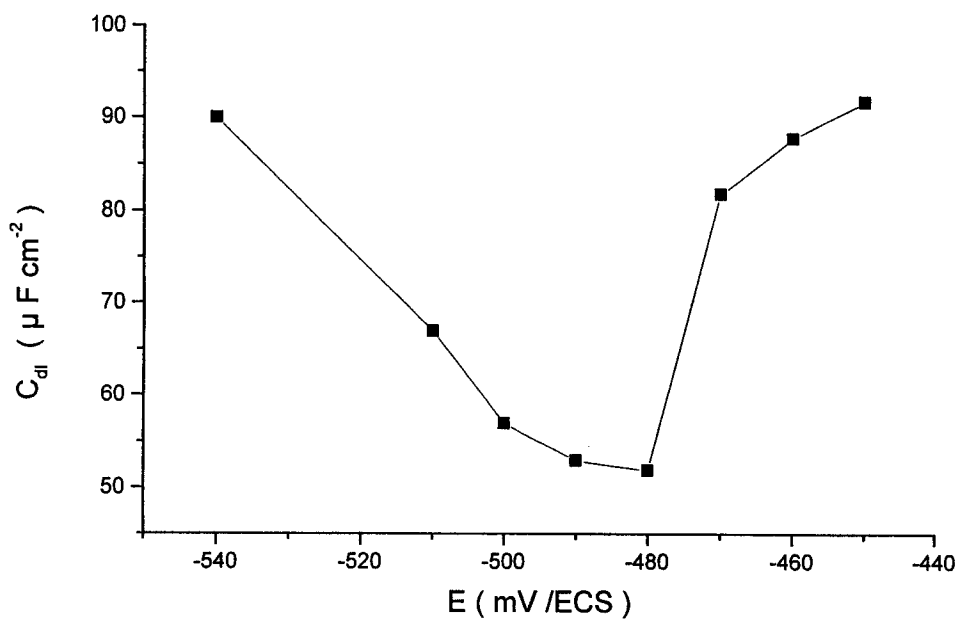


Figure V. 6. Variation de C_{dl} en fonction du potentiel de l'acier dans H_2SO_4 0,5 M en présence du P4VP à 5 mg /l.

V. 3. 3. Etude gravimétrique

La vitesse de corrosion de l'acier est déterminée par perte de masse, après une heure d'immersion dans H_2SO_4 0,5 M, en absence et en présence du P4VP seul à différentes concentrations puis ensuite en combinaison avec KI à 0,02 %.

L'efficacité inhibitrice P% est déterminée à partir de la relation suivante:

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

où W_0 et W sont respectivement la vitesse de corrosion de l'acier en milieu H_2SO_4 0,5 M sans et avec ajout des composés testés. Les résultats de l'étude sont regroupés dans le tableau V.7. Nous remarquons qu'en présence du P4VP seul, l'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration pour atteindre une valeur maximale de 78,6 % à 10 mg/l. Ce résultat est en bon accord avec celui trouvé par Abed et al. [13]. En effet, ces auteurs ont observé un taux d'inhibition maximal de 78% correspondant à une concentration de P4VP égale à 250 mg/l, le milieu corrosif étant H_2SO_4 1 M.

Par ailleurs, l'addition de KI diminue considérablement la vitesse de corrosion et par conséquent elle fait augmenter d'une manière significative l'efficacité inhibitrice du P4VP. Ainsi et à l'instar des autres techniques utilisées, cette étude met clairement en évidence l'effet de synergie entre les ions I^- et le P4VP. Cette conclusion s'accorde parfaitement avec les résultats trouvés par d'autres chercheurs [20-22].

V. 3. 4. Paramètre de synergie

Le paramètre de synergie S_p pour différentes concentrations du P4VP en milieu H_2SO_4 0,5 M est déterminé à partir de la relation proposée par Aramaki et Hackerman [32].

Tableau V. 7. Efficacité inhibitrice et vitesse de corrosion de l'acier dans H_2SO_4 0,5 M en absence et en présence du P4VP seul à différentes concentrations et en combinaison avec KI 0,02 %.

Concentration du P4VP ($mg.l^{-1}$)	Concentration de KI (%)	Vitesse de corrosion (w) ($mg.cm^{-2}.h^{-1}$)	P (%)
H_2SO_4 0,5 M	----	1,404	-
0,1	----	1,049	25,3
0,1	0,02	0,316	77,5
0,5	---	0,598	57,4
0,5	0,02	0,251	82,1
1	----	0,363	73,7
1	0,02	0,170	87,7
5	----	0,323	77,0
5	0,02	0,114	91,9
10	----	0,300	78,6
10	0,02	0,108	92,3

$$S_p = \frac{1 - P_{1+2}}{1 - P'_{1+2}}$$

avec

$$P_{1+2} = (P_1 + P_2) - (P_1 \times P_2)$$

où P_1 est l'efficacité inhibitrice des anions, P_2 celle des cations et P'_{1+2} est celle des cations en combinaison avec les anions déterminée expérimentalement. Notons que la valeur de P est prise ici égale à P (%) / 100.

Les valeurs de S_p sont données dans le tableau IV. 8. Nous remarquons que toutes les valeurs de S_p sont supérieures à l'unité. Ce résultat montre que l'inhibition élevée de la corrosion de l'acier par le mélange P4VP + KI est due

uniquement à l'effet de synergie. Notons ici que pour calculer S_p nous avons utilisé les valeurs de $P\%$ tirées à partir des courbes de polarisation. A titre indicatif, la valeur de P_1 est égale à 0.64 pour une concentration de KI égale à 0,02 %. Par ailleurs, il est important de souligner qu'Aramaki [33] a expliqué l'effet de synergie soit par une adsorption compétitive, soit par une adsorption coopérative entre les deux composés. Dans le premier cas, les deux composés sont adsorbés sur des sites différents à la surface de l'électrode alors que dans le second cas, un est chimisorbé sur la surface du métal et l'autre vient se physisorber sur celui-ci. Si $S_p < 1$, on est en présence d'une adsorption compétitive. Si par contre $S_p > 1$, une adsorption coopérative se produit. Les valeurs obtenues dans cette étude sont bien supérieures à l'unité ce qui montre une adsorption coopérative entre le P4VP et le KI

Tableau V. 8 Paramètre de synergie pour différentes concentrations du P4VP.

Concentration du P4VP (mg.l ⁻¹)	0,5	1	5	10
Paramètre de synergie, S_p	1,32	1,10	2,44	1,60

V.3.5. Isothermes d'adsorption

Des informations de base concernant la nature de l'interaction entre l'inhibiteur et la surface du métal peuvent être fournies par les isothermes d'adsorption. Pour tracer une isotherme, le taux de recouvrement θ relatif à chaque concentration de l'inhibiteur doit être préalablement déterminé. Etant donné que, dans notre cas, le mécanisme de la décharge du proton est le même en absence et en présence des inhibiteurs, le polymère P4VP ou le

mélange P4VP + KI agissent par simple adsorption en bloquant les sites actifs du métal.

Ainsi, la vitesse apparente de corrosion de l'acier est proportionnelle au rapport de la fraction de sites occupés θ et de celle de ceux non occupés $1 - \theta$. Le taux de recouvrement θ est déterminé par le rapport $P\%/100$. Ici, $P\%$ est évalué à partir de la méthode gravimétrique.

Sur la figure IV. 7, nous avons représenté l'évolution de θ en fonction du logarithme népérien de la concentration du P4VP en absence et en présence de KI à 0,02 %.

Nous remarquons que les courbes $\theta = f(\ln C)$ se présentent sous forme d'un S caractéristique de l'isotherme d'adsorption de Frumkin dans les deux cas cas.

L'équation décrivant l'isothermes de Frumkin est :

$$\frac{\theta}{1-\theta} \exp(-a\theta) = KC$$

avec

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

où K est la constante d'équilibre de la réaction d'adsorption, a une constante d'attraction, et ΔG_{ads} l'enthalpie libre standard d'adsorption.

Les valeurs moyennes de ΔG_{ads} calculées dans le cas du P4VP seul et du mélange P4VP + KI sont respectivement égales à $-58,8$ et $-97,2$ Kj /mole. Les valeurs négatives de ΔG_{ads} montrent la spontanéité du processus d'adsorption du P4VP et du mélange P4VP + KI. La valeur de ΔG_{ads} plus grande dans le cas du P4VP seul met en évidence l'existence des forces de répulsion dans la couche d'adsorption [34]. De plus, la valeur négative de la constante d'attraction ($a = -6,42$) fournit une preuve supplémentaire sur l'existence des forces de répulsion entre les cations organiques adsorbés [35]. En présence des ions I^- une adsorption simultanée d'anions et de cations se produit. Ce

phénomène s'accompagne par l'apparition de forces d'attraction qui donnent naissance à la formation d'une couche compacte d'adsorption ayant une valeur de ΔG_{ads} plus faible [36].

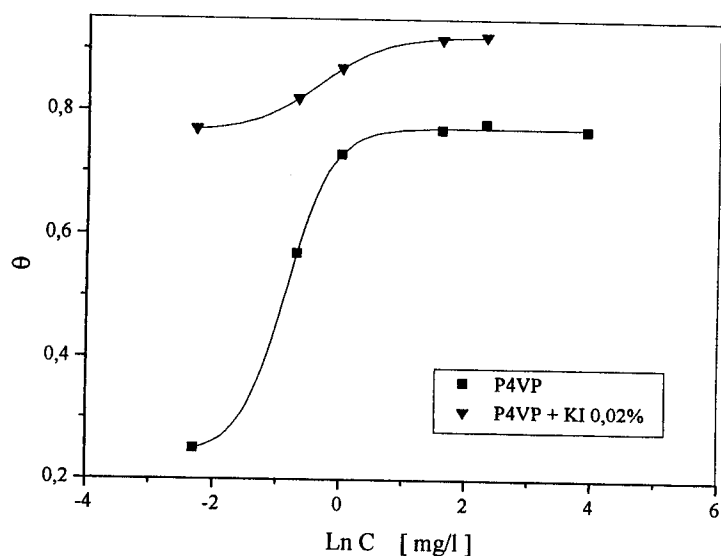


Figure V. 7. Modèles de l'isotherme de Frumkin pour l'adsorption du P4VP et du mélange P4VP + KI sur la surface de l'acier dans H_2SO_4 0,5 M.

V.3.6. Influence de la température

Les interactions entre la surface de l'électrode et la solution agressive en absence et en présence de l'inhibiteur peuvent être modifiées sous l'action de la température. Dans le but d'élucider le mécanisme d'inhibition et de déterminer l'énergie d'activation, nous avons réalisé des mesures de polarisation sur l'acier dans H_2SO_4 0,5 M en absence et en présence du P4VP

à 5 mg/l seul puis en combinaison avec KI à 0,02 %, à différentes températures comprises entre 25 et 55°C.

Les valeurs de la densité de courant de corrosion $i_{corr.}$, du potentiel de corrosion $E_{corr.}$, de la résistance de polarisation R_p et de l'efficacité inhibitrice du P4VP et du mélange (P4VP + KI) en fonction de la température sont regroupées dans le tableau V. 9.

Nous constatons que:

- Dans tous les cas de figure, l'augmentation de la densité de courant de corrosion en fonction de la température suit une loi logarithmique avec des pentes respectivement égales à 0,059, 0,088 et 0,063 pour le témoin, le P4VP et le mélange (P4VP + KI) (voir figure V.8).
- En présence du P4VP 5 mg/l, l'efficacité inhibitrice diminue considérablement avec l'augmentation de la température montrant un phénomène de désorption important.
- L'ajout de KI à 0,02% rend l'efficacité inhibitrice quasiment constante dans le domaine de température exploré. Ce résultat montre que la présence de KI a pour effet de stabiliser le film adsorbé à la surface du métal. Par conséquent, l'augmentation de la température influe positivement sur l'effet de synergie.

La figure V.9 illustre la variation du logarithme de la densité de courant de corrosion en fonction de l'inverse de la température absolue.

Nous remarquons d'après la figure V.9 qu'en absence de l'inhibiteur et en présence du P4VP et du mélange (P4VP + KI), les courbes $\ln i_{corr} = f(1/T)$ suivent la loi d'Arrhénius:

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

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



Tableau V. 9. Influence de la température sur l'efficacité inhibitrice et les paramètres électrochimiques de l'acier dans H₂SO₄ 0,5 M sans et avec l'addition de P4VP seul et en présence de KI

Milieu	T (°C)	E _{corr} (mV)	i _{corr} (μA.cm ⁻²)	R _p (Ω.cm ²)	b _c (mV/dec)	P (%)
H ₂ SO ₄ 0,5 M	25	-478	1860	17	±230	-
	35	-466	4720	10	±301	-
	45	-470	7120	06	±327	-
	55	-458	11800	04	±366	-
P4VP 5 mg.l ⁻¹	25	-468	550	76	194	70,5
	35	-458	1520	29	235	67,7
	45	-451	3370	15	276	52,5
	55	-451	8000	07	337	32,2
P4VP 5 mg.l ⁻¹ + KI 0,02%	25	-445	80	163	145	95,7
	35	-468	177	76	162	96,1
	45	-471	400	60	175	94,3
	55	-452	510	49	177	95,6



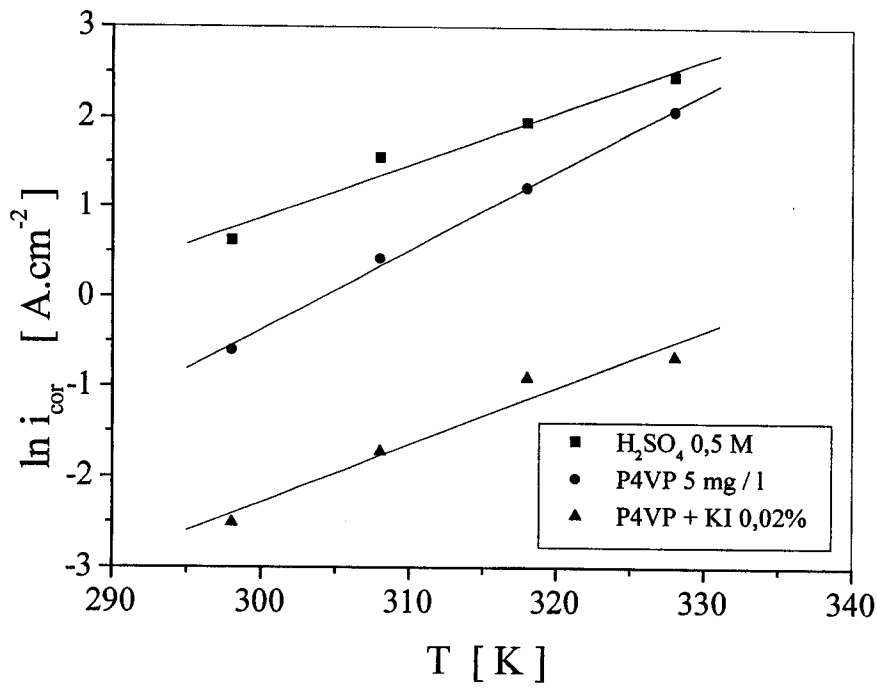


Figure V. 8. Evolution de $\ln i_{\text{corr}}$ en fonction de la température.

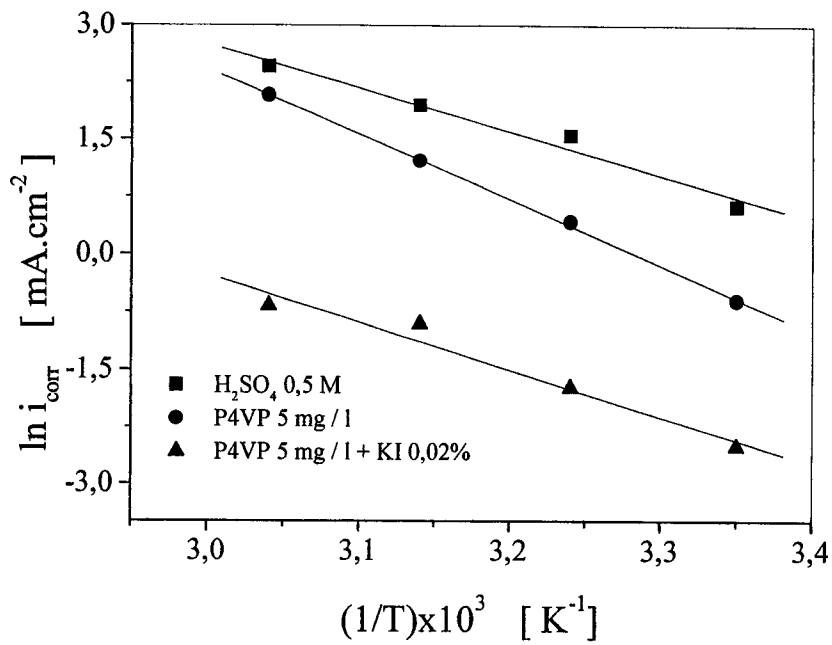


Figure V. 9. Droites d'Arrhénius sans et avec addition du P4VP et du mélange P4VP + KI.

Il est important de noter qu'en présence du P4VP, l'énergie d'activation a considérablement augmenté ($E'_a = 71,34$ kJ/mol) et que l'ajout de KI l'a fait chuter à une valeur égale à 51 kJ/mol qui avoisine celle observée dans H_2SO_4 seul et qui est de 48 kJ/mol. Ce phénomène peut être attribué à la chimisorption des ions iodure sur la surface du métal qui se consolide avec la température par suite de l'augmentation de la densité électronique autour des centres d'adsorption. Ceci a pour conséquence de contrebalancer l'effet inverse de désorption qui a lieu lorsque le P4VP est seul. L'existence de ces deux effets antagonistes semble être à l'origine de l'indépendance de l'efficacité inhibitrice du mélange P4VP + KI vis à vis de la température. Ce résultat montre l'effet positif de KI sur les performances inhibitrices du P4VP aux températures élevées.

V.4. Conclusion

Nous avons étudié l'influence des ions I^- sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu H_2SO_4 0,5 M par le P4VP. Les conclusions suivantes peuvent être dégagées:

- Le P4VP s'est avéré un bon inhibiteur de corrosion de l'acier. Son efficacité inhibitrice augmente avec la concentration et atteint 78 % à 10 mg/l.
- Des effets de synergie ont été observés entre le P4VP et les ions I^- . L'addition de KI à la solution fait augmenter d'une manière significative l'efficacité inhibitrice du P4VP.
- L'étude de polarisation a montré que l'ajout du P4VP seul ou en combinaison avec KI ne change pas le mécanisme de décharge des protons H^+ .
- L'adsorption du P4VP, seul et en présence de KI, à la surface de l'acier suit le modèle de l'isotherme de Frumkin.
- La température a une influence négative sur l'efficacité inhibitrice du P4VP, cependant elle ne montre aucun effet en présence de KI.
- L'addition de KI stabilise le film protecteur du P4VP vis-à-vis du temps d'immersion et de la température.
- Les résultats déterminés par les techniques électrochimiques et gravimétriques sont en bon accord.

Références

- [1] R. Agrawal, T. K. G. Nambodhiri, *corros. Sci.* 30 (1990) 37.
- [2] M. El Azhar, B. Mernari, M. Traisnel, F. Bentiss, M. Lagrenée, *Corros. Sci.* 43 (2001) 2229.
- [3] X. L. Cheng, H. Y. Ma, S. H. Chen, R. Yu, X. Chen, Z. M. Yao, *corros. Sci.* 41 (1999) 321.
- [4] M.A. Quraishi, M.A. Wajid Khan, M. Ajmal, S. Muralidharan, S. VenkatakrishnaIyer, *Bri. Corros. J.* 32 (1997) 72.
- [5] S. Kertit et B. Hammouti, *Appl. Surf. Sci.* 93 (1995) 59.
- [6] F. Bentiss, M. Traisnel, M. Lagrenée, *Corros. Sci.* 42 (2000) 127.
- [7] M. A. Quraishi, S. Ahmed, M. Q. Ansari, *Br. Corros. J.* 32 (1997) 297
- [8] A.A. El-Meligi, S. Turgoose, A. A. Ismail, S. H. Sanad, *Br. Corros. J.* 35 (2000)75.
- [9] A. Frigani, L. Tommesani, G. Brunoro, C. Monticelli, M. Fogagnolo, *Corros. Sci.* 41 (1999) 1205.
- [10] F. Zucchi, G. Trabaneli, M. Fonsati, *Corros. Sci.* 38 (1996) 2019.
- [11] S. Kertit, B. Hammouti, M. Taleb, M. Brighli, *Bull. Electrochem.* 13 (1997) 241.
- [12] O. R. Khalifa, I. A. Abdul Hamid, S. M. Mokhtar, A. A. Kassab, *Asian. J. Chem.* 5 (1993) 749.
- [13] Y. Abed, B. Hammouti, F. Touhami, A. Aouniti, S. Kertit, A. Mansri, K. El Kacimi, *Bull. Electrochem.* 17 (2001) 105.
- [14] Y. Abed, Z. Arrar, B. Hammouti, A. Aouniti, S. Kertit, A. Mansri, *J. Chim. Phys.* 96 (1999) 1347.
- [15] Y. Abed, Z. Arrar, B. Hammouti, M. Taleb, S. Kertit, A. Mansri, *Anti-corr. Meth. and Mat.* 48 (2001) 304.
- [16] H. Okahara, R. Ueda, M. Kozai, Y. Matsuda, Y. Kera, M. Kamata, *Hyomen Gijutsu* 46 (1995) 851.
- [17] H. Okahara, M. Kozai, Y. Matsuda, *Hyomen Gijutsu* 45 (1994) 1164.



- [18] B. M. Abo El Khair, S. M. Abdelwahab, M. Mabrouk El Sayed, Surf. Coat. Tech. 27 (1986) 317.
- [19] M. A Quraishi, j. Rawat, M. Ajmal, Bri. Corros. J. 34 (1999) 220.
- [20] Y. Feng, K. S. Siow, W. K. Teo, A. K. Hsieh, Corros. Sci 41 (1999) 826.
- [21] S. Syad Azim, S. Muralidharan, S Venkatakrishna Iyer, B. Muralidharan, T.Vasudevan, Bri. Corros. J. 33 (1998) 297.
- [22] F. Bentiss, M. Bouanis, B. Mernari, M. Traisnel, M. Lagrenée, J. Appl. Electrochem.32 (2002) 671.
- [23] Y. E. Krish, S. K. Plyhnov, T. M. Shomina, V. A. Kabanov, V. A. Kargin, Vysokomolek Soedin A12 (1970) 186.
- [24] L.Bazzi, R. Salghi, E. Zine, S. El Issami, S. Kertit, B. Hammouti, Can. J. Chem. 80 (2002) 106.
- [25] A.N. Frumkin, Potentsialy nulevego zaryada (Zero-charge potentials), Moscow, Nauka 1982.
- [26] K. Aramaki, H. Nishihara, Proc. 6th European Symposium on corrosion inhibitors, Ferrara vol. 1 (1985) p. 67.
- [27] T. Tsuru, S. Haruyama, Boshoku Gijustu J. Japan Soc. Corros. Engng. 27 (1978) 573.
- [28] E. Mc Cafferty, corrosion control by coatings , Science Press, Princeton, 1979.
- [29] G. Perboni et G. Rocchim, Proceeding 6th European Symposium on corrosion inhibition, Ferrara (1985) 509
- [30] M. Lagrenée, B. Mernari, M. Bouanis, M. Traisnel et F. Bentiss, Corros. Sci., 44 (2002) 573.
- [31] E. Yearg et A. J. Salikind, Tehniques of Electrochemistry, Wiley Interscience, 1 (1972) 105
- [32] K. Aramaki, Corros. Sci. 44 (2002) 871.
- [33] K. Aramaki et N. Hackerman, J. Electrochem. Soc. 116 (1969) 588.

[34] C. Monticelly, G. Brunoro, A. Priynami, Surf. Coat. Tech. 27 (1986) 175.

[35] A. E. Stoyanova, A. E. Sokolova, S. N. Raicheva, Corros. Sci. 39 (1997) 1595.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de cette étude était de préparer de nouveaux inhibiteurs organiques et d'étudier leur effet sur le comportement de quelques métaux et alliages en milieu acide agressif. L'influence d'un polyélectrolyte seul et en présence des contre-ions sur la corrosion de l'acier faisait également partie des buts à atteindre par la présente investigation. Dans ce cadre, nous avons synthétisé deux nouveaux composés à savoir le N-phénylhydrazide N'-phénylthioisemicarbazide oxalique (PHPTO) et le N-phényldihydrazide oxalique (PDHO). Nous avons ensuite étudié l'inhibition de corrosion de l'acier et du cuivre par ces composés dans respectivement HCl 1 M et HNO₃ 1 M. Concernant le polyélectrolyte, notre attention s'est portée sur le poly(4-vinylpyridine) qui a été testé comme inhibiteur de corrosion d'un acier doux dans deux milieux : HCl 1 M et H₂SO₄ 0,5 M. Dans ce contexte, l'influence des ions iodure a été également appréhendée.

L'étude que nous avons réalisée a été effectuée en faisant appel à la méthode gravimétrique et aux méthodes électrochimiques quasi-stationnaires (polarisation linéaire et potentiodynamique) et transitoires (spectroscopie d'impédance électrochimique).

Le travail mené sur les composés organiques synthétisés a révélé que ces inhibiteurs sont efficaces contre la corrosion de l'acier en milieu HCl 1 M et du cuivre en milieu HNO₃ 1 M et que leur efficacité augmente avec la concentration en inhibiteur pour atteindre une valeur optimale. L'étude de l'effet de la présence du soufre dans la structure moléculaire de l'inhibiteur a montré son influence bénéfique quant à l'inhibition de l'acier et du cuivre sous investigation notamment pour des concentrations suffisantes. Ce résultat va dans le même sens que celui trouvé par plusieurs chercheurs dont les travaux ont montré que la présence du soufre dans la molécule de l'inhibiteur améliore sensiblement l'inhibition de la corrosion des métaux.



L'étude ayant trait au polyélectrolyte nous a permis de constater que le P4VP est plus efficace en milieu HCl qu'en milieu H₂SO₄. Ce phénomène peut être expliqué d'une part par la forte adsorption des ions SO₄²⁻ qui entrent en compétition négative avec les molécules de l'inhibiteur et d'autre part par l'action des ions Cl⁻ qui facilitent l'adsorption des polycations se formant en milieu acide. Par ailleurs, la même étude a mis en évidence un effet de synergie, dû à la présence simultanée du P4VP et des ions iodure. Cet effet s'est avéré beaucoup plus important en milieu H₂SO₄.

L'étude du mécanisme de protection menée dans le cas des différents composés testés a montré que la réaction de réduction de l'hydrogène à la surface de l'acier se fait selon un mécanisme d'activation pure qui, par ailleurs, n'est pas influencé par l'ajout de l'inhibiteur. De plus, cette étude a mis en évidence l'existence d'un potentiel de désorption pour les systèmes acier-PHPTO-HCl 1M et acier-P4VP-H₂SO₄ 0,5M. Généralement, il a été constaté qu'hormis le PDHO qui agit comme inhibiteur cathodique dans le cas du cuivre dans HNO₃ 1M, les composés testés agissent comme des inhibiteurs mixtes.

L'étude de l'effet de la température a montré que tous les corps sous investigation sont de bons inhibiteurs dans l'intervalle de température exploré 25 – 55°C et ceci quels que soient les matériaux et les milieux utilisés à l'exception du P4VP, en milieu H₂SO₄ 0.5 M, qui a vu son efficacité inhibitrice vis-à-vis de la corrosion de l'acier diminuer d'une façon considérable lorsque la température augmente. Toutefois force est de constater que, dans ce dernier cas, la présence des ions iodure a permis de stabiliser le film protecteur qui a exhibé une grande efficacité inhibitrice même à température élevée. Par ailleurs, les grandeurs thermodynamiques ont permis de révéler la nature chimisorptive de l'adsorption de ces composés sur la surface des matériaux testés. Ce résultat laisse penser que l'élévation de la

température est accompagnée par une augmentation de la densité électronique autour des centres actifs des molécules des inhibiteurs.

Concernant l'adsorption, notre travail a montré que cette dernière se fait selon l'isotherme de langmuir à l'exception du P4VP qui, en milieu H_2SO_4 , s'adsorbe sur la surface de l'acier suivant l'isotherme de Frumkin que ce soit en absence ou en présence des ions iodure. En plus de la vérification de l'isotherme de langmuir, le PHPTO et le PHDO s'adsorbent sur la surface de l'acier dans HCl 1M selon le modèle de Temkin et sur la surface du cuivre en milieu HNO_3 1M selon celui de Frumkin.

En conclusion, l'étude réalisée a mis en évidence des performances considérables des corps testés en tant qu'inhibiteurs de corrosion. Cependant il est intéressant que cette étude soit poursuivie en examinant entre autres :

- la corrélation entre la structure moléculaire et l'efficacité inhibitrice en utilisant la dynamique moléculaire.
- l'état des surfaces métalliques recouvertes de films protecteurs en faisant appel à la spectroscopie des photoélectrons XPS (X- Ray Photoelectron Spectroscopy).
- l'étude de l'inhibition de l'acier dans d'autres milieux agressifs.
- l'étude de l'inhibition de la corrosion du zinc et de l'aluminium par ces composés.

