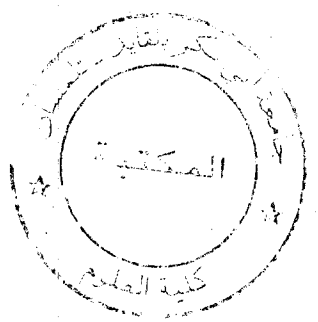


M/547-25/02

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

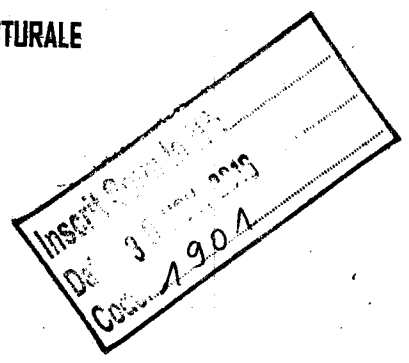


UNIVERSITE ABU-BAKR BELKAID - TLEMCEM
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE
LABORATOIRE SPECTROCHIMIE ET PHARMACOLOGIE STRUCTURALE

Mémoire

Présenté pour obtenir le diplôme de

MAGISTER EN CHIMIE
OPTION : SPECTROCHIMIE ET METHODE D'ANALYSE



Par

MERAH SALAH

Utilisation de la spectroscopie d'impédance électrochimique à l'étude de l'effet d'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone (XC38) par quelques indicateurs colorés

Soutenu publiquement le..... 2007

Président du jury

A.MANSRI Professeur U. A. B. B. -Tlemcen

Examineurs

B. DAHMANI Maître de conférences U. A. B. B. -Tlemcen

Y. HAREK Maître de conférences U. A. B. B. - Tlemcen

D. BENALI Chargé de cours C.U. Saïda

Encadreur

L. LARABI Maître de Conférences U. A. B. B. -Tlemcen

- Année Universitaire 2006 - 2007 -



Inscrit 12 NOV. 2007
Date de
2805

REMERCIEMENTS

Ma première pensée va tout naturellement à mon encadreur Dr.L.LARABI pour son encadrement et son soutien. Je le remercie pour la confiance qu'il m'a témoignée en me confiant ce travail et pour m'avoir donné les moyens d'arriver au bout de ce projet. J'ai apprécié sa grande chaleur humaine et sa disponibilité dans la mesure qu'il pouvait.

Mes sincères remerciements vont également aux membres du jury de ce présent travail ; et à son président le Pr. A. MANSRI qui a consacré une part de son temps à la lecture et à l'évaluation de ce travail. Je suis très honoré que le Dr. B. DAHMANI ainsi que le Dr. Y. HAREK aient accepté d'examiner ce travail. Que tous trouvent ici l'expression de ma très grande gratitude.

La réalisation de ce travail doit aussi beaucoup au Dr. O.BENALI, que je le remercie pour toutes les discussions, ses encouragements et son implication dans cette étude et d'avoir accepté de le juger.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à toute l'équipe Chimie des eaux et corrosion au sein de laquelle j'ai effectué ce travail et je cite : Dr L. LARABI, Dr.Y. HAREK, A. REGUIGUE, M^{me} H. HAREK, Dr.O. BENALI et parfois leur sens de l'humour.

Ma reconnaissance toute spéciale va aussi aux enseignants qui ont contribué à ma formation tout au long de ces années d'étude. Que ceci soit l'occasion pour moi de leur marquer mon estime et ma gratitude

Un grand merci aux élèves ingénieurs que j'ai rencontrés au laboratoire lors de la réalisation de leur projet de fin d'études.

J'ai une attention particulière pour tous mes amis qui ont largement contribué à ma stabilité affective. Se sentir bien entouré, permet de maintenir le cap dans les moments les plus durs. Je pense dans le désordre à Abdeljalil, Amine (sama), Samir (abousamra), tawfik, Rafik, tous les collègues de travail, tous les collègues d'étude, tous les amis d'enfance.

Un merci spécial à tous les post graduant du laboratoire spectrochimie et pharmacologie structurale (S.P.S).

Merci infiniment à ma famille (mes très chers parents, mes soeurs et mes frères), pour leur soutien et leurs encouragements.

Sommaire

Introduction	1
I Synthèse bibliographique sur l'inhibition de la corrosion et sur la Spectroscopie d'impédance électrochimique.	3
I.1 Généralités sur la corrosion	3
I.2 Inhibition de la corrosion	6
I.2.1 Définition	6
I.2.2 Classement des inhibiteurs	6
I.2.3 Mode d'action des inhibiteurs	8
I.2.4 Paramètre influençant l'efficacité inhibitrice	8
I.3 Adsorption	9
I.3.1 Adsorption physique	9
I.3.2 Adsorption chimique	10
I.3.3 Les isothermes d'adsorption	10
I.4 Etude de la corrosion en utilisant la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)	12
I.4.1 Introduction	12
I.4.2 L'équation de Butler-Volmer	13
I.4.3 L'équation de Tafel	14
I.4.4 L'équation de Stern-Geary	15
I.4.5 Revue sur l'étude de la corrosion par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)	16
I.4.5.1 Historique	16
I.4.5.2 Aspect fondamental de la SIE	17
I.4.5.3 Mesure expérimental de la SIE	19
I.4.5.4 L'interprétation de la SIE	21
I.4.5.4.1 Modèle électrique classique de l'interface en régime transitoire	21
I.4.5.4.2 Caractéristique générale des diagrammes	22
I.4.5.4.3 Système de corrosion pratique	24
I.4.5.4.4 Impédance de diffusion	25
I.4.5.4.5 Circuit équivalent de Randles	27
I.4.5.5 L'ambiguïté dans l'interprétation de la SIE	28
Références	30
II Etude de l'effet d'inhibition du rouge de méthyle (RM) vis-à-vis de la corrosion d'un acier au carbone (XC38) en milieu H₂SO₄ 0,5 M.	
II.1 Introduction	33
II.2 Conditions expérimentales	34
II.2.1 Matériaux utilisés	34
II.2.2 Préparation des solutions	34
II.2.3 Mesures électrochimiques	34
II.2.4 Mesures gravimétriques	35
II.3 Résultats et discussion	35

II.3.1 Mesures électrochimiques	35
II.3.1.1 Spectroscopie d'impédance électrochimique	35
II.3.1.1.1 Influence du temps d'immersion	38
II.3.1.1.2 Effet d'une polarisation cathodique	40
II.3.1.1.3 Effet d'une polarisation anodique	42
II.3.1.2 Courbes de polarisation	46
II.3.2 Mesures gravimétriques	48
II.3.3 Isotherme d'adsorption	49
II.3.4 Influence de la température	51
Conclusion	54
Références	55
III Etude de l'effet des ions I⁻ sur l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone (XC38) en milieu H₂SO₄ 0,5 M.	
III.1 Introduction	58
III.2 conditions expérimentales	58
III.3 Résultats et discussion	60
III.3.1 Influence de la concentration en KI	60
III.3.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique	60
III.3.3 Influence du temps d'immersion	65
III.3.4 Courbes de polarisation	66
III.3.5 Etude gravimétrique	68
III.4 Paramètre de synergie	69
III.5 Isotherme d'adsorption	70
III.6 Influence de la température	71
Conclusion	74
Références	75
IV Etude de l'effet d'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone (XC38) dans le milieu H₂SO₄ 0,5 M par le bleu de méthylène.	
IV.1 Introduction	76
IV.2 Conditions expérimentales	77
IV.3 Résultats et discussion	78
IV.3.1 Spectroscopie d'impédance électrochimique	78
IV.3.2 Influence du temps d'immersion	80
IV.3.3 courbes de polarisation	81
IV.3.4 Effet de la température	83
IV.3.5 Isotherme d'adsorption	86
IV.4 Etude de l'effet des ions I ⁻	90
IV.4.1 Etude de l'effet de synergie par la spectroscopie d'impédance électrochimique	90
IV.4.2 courbes de polarisation et paramètre de synergie	93
IV.4.3 Effet de la température	95
IV.4.4 Isotherme d'adsorption	98

Conclusion	100
Références	101
Conclusion Générale	103

Introduction

Les matériaux utilisés pour la fabrication artisanale ou industrielle d'objets, de produits et de systèmes ainsi que pour la réalisation des constructions et d'équipements ont de tous temps défini le niveau de notre civilisation technique, mais le développement de cette civilisation est menacé par le phénomène de corrosion. C'est ainsi que des méthodes de protection ont été mises au point par les chercheurs, qui doivent prendre en considération les nouveaux défis qui se présentent aujourd'hui. Parmi ces méthodes l'utilisation des inhibiteurs organiques prend de plus en plus de l'ampleur car leur usage semble être une réponse pratique pour protéger le métal. A cause de la grande variété des systèmes matériau-environnement agressif, chaque système exige un inhibiteur approprié. Dans le but de contribuer dans ce domaine, et par la même tester l'efficacité de quelques composés organiques sur l'inhibition de la corrosion, cette étude a été réalisée.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'effet d'inhibition de la corrosion de l'acier (XC38) dans le milieu H_2SO_4 0,5 M ainsi qu'à l'étude de l'effet des ions iodure sur cette dernière, en faisant appel principalement à la technique de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Ce travail est composé de quatre chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une recherche bibliographique sur l'inhibition de la corrosion ainsi que d'un rappel sur quelques méthodes d'étude de la corrosion en particulier la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Le second chapitre a trait à une étude expérimentale de l'inhibition de la corrosion de l'acier (XC38) dans le milieu H_2SO_4 0,5 M en utilisant comme inhibiteur l'indicateur coloré le rouge de méthyle.

L'effet de synergie entre les ions I^- et le rouge de méthyle a fait l'objet du troisième chapitre.

Le quatrième chapitre, est consacré à l'étude de l'inhibition de corrosion du même acier (XC38) dans le même milieu (H_2SO_4 0,5 M) par un deuxième indicateur coloré à savoir le bleu du méthylène. L'effet d'addition des ions iodure a été également appréhendé.

Notons que notre étude fait appel essentiellement à la technique transitoire (spectroscopie d'impédance électrochimique) et à un degré moindre aux techniques électrochimiques stationnaires (courbes de polarisation et les mesures de la résistance de polarisation) ainsi

qu'aux méthodes gravimétriques. Ces techniques ont permis de calculer l'efficacité inhibitrice des composés étudiés ainsi que certains paramètres propres à la corrosion.

Chapitre I

Synthèse bibliographique sur l'inhibition de la corrosion et la spectroscopie d'impédance électrochimique

I. Synthèse bibliographique sur l'inhibition de la corrosion

et

la spectroscopie d'impédance électrochimique

I.1 Généralités sur la corrosion

La corrosion est considérée comme le retour des métaux à la forme naturelle d'oxydes, des sulfures, ou de carbonates, sous l'action de milieux corrosifs, et ainsi a subir une détérioration de leurs propriétés chimiques et mécaniques.

L'importance énorme de la corrosion, qui est un processus spontané qui s'effectue dans la grande majorité des cas sans apport d'énergie d'une source extérieure, n'est plus à démontrer. Ce phénomène fâcheux et indésirable touche toutes les réalisations de l'ingénieur : production d'énergie, génie civil, transports, composants micro électriques, etc..., et coûte, chaque année des milliards de dollars à la collectivité. La corrosion n'est pas seulement une source de gaspillage de matières premières et d'énergie, elle peut dans certains cas contribuer à la pollution de l'environnement. Car il suffit qu'un réservoir de mazout se perce pour que son contenu se déverse dans le sol, polluant la nappe phréatique. Nombreux sont les exemples où la corrosion agit sur le milieu et qui fait que celui-ci s'en trouve modifié à jamais.

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

La corrosion chimique : peut être causée par les agents atmosphérique (oxygène, humidité anhydride carbonique, anhydride sulfureux et d'autres produits provenant de l'industrie) ; elle consiste généralement en la transformation des métaux en oxydes en formant des couches superficielles. La corrosion chimique ne fait pas intervenir le passage d'un courant électrique.

La corrosion électrochimique : caractérise plus particulièrement la corrosion des métaux et alliages au contact d'une solution contenant un électrolyte dissous. Elle apparaît chaque fois qu'il y a hétérogénéité dans l'un des constituant du couple formé par le métal et le réactif qui a pour conséquence la formation des piles ou des micro-piles , c'est-à-dire des anodes et des cathodes et ceci sur la même partie de la structure métallique . La corrosion de la partie anodique est accompagnée du passage d'un courant dans l'électrolyte, courant qui va de l'anode vers la cathode.

La corrosion biochimique : cette forme d'attaque se reconnaît à certaines caractéristiques, selon que les microorganismes agissent sur le procédé de corrosion, d'une ou plusieurs façons :

* par action directe sur le taux de réaction anodique ou cathodique.

* par création des milieux corrosifs.

* par croissance et multiplication des micro-organismes, qui favorisent la création des cellules électrolytiques à la surface.

Selon les produits et les aspects des formes de la corrosion, on distingue :

La corrosion uniforme qui est une perte de matière plus ou moins régulière sur la surface.

La corrosion galvanique qui est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux, la dégradation du métal le moins noble s'intensifie.

La corrosion caverneuse qui est une forme de corrosion par aération différentielle (différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure) créant ainsi une pile électrochimique.

La corrosion par piqûre qui se trouve le plus souvent chez les aciers inoxydables dans des solutions neutres ou faiblement acides en présence d'anions, notamment les ions Cl⁻.

La corrosion intergranulaire qui est une attaque sélective aux joint de grains, souvent il s'agit des phases qui ont précipité lors d'un traitement thermique.

La corrosion sélective qui est l'oxydation d'un composant de l'alliage conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse.

La corrosion érosion qui est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière. Elle a souvent lieu sur des métaux exposés à l'écoulement rapide d'un fluide.

La corrosion sous contrainte qui est une fissuration du métal, qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique.

De plus, le comportement à la corrosion d'un matériau dépend d'une multitude de facteurs :

- La composition du métal (structure métallurgique, composition chimique...).
- La composition chimique de l'environnement.
- Les sollicitations mécaniques (contraintes, chocs, frottement,...).
- Les paramètres physiques (température, convection,...).

Les recherches s'orientent vers la compréhension des mécanismes de la corrosion, parce que seule la connaissance détaillée de ces mécanismes pourra apporter des idées pour contrecarrer efficacement l'amorce de ce processus. Il existe plusieurs procédés pour

empêcher la corrosion, et cela selon le caractère de celle-ci et les conditions de son évolution. Toute méthode de prévention nécessite une analyse économique des différentes solutions qui se présentent, permettant ainsi de déterminer la meilleure méthode ou combinaison de méthodes à préconiser. Ces dernières englobent les méthodes suivantes :

- Les méthodes électriques : elles se reposent sur la variation des propriétés électrochimique du métal sous l'effet d'un courant polarisant.
- Les méthodes basées sur le choix des formes adaptées des pièces :

La considération des changements dimensionnels et la fabrication soignée sont autant des règles pratiques recommandées dans la conception d'un équipement ou d'une structure. Le concepteur doit en trouver ou en définir un certain nombre afin d'offrir un équipement exigeant le moins d'entretien par rapport à la corrosion. En effet la forme d'un objet peut influencer sa durée de vie de façon déterminante par exemple : dans l'industrie chimique, il faut assurer une vidange complète des récipients de toute sorte pendant les phases de non-utilisation. La forme et l'emplacement d'un réacteur chimique peuvent faciliter une vidange complet.

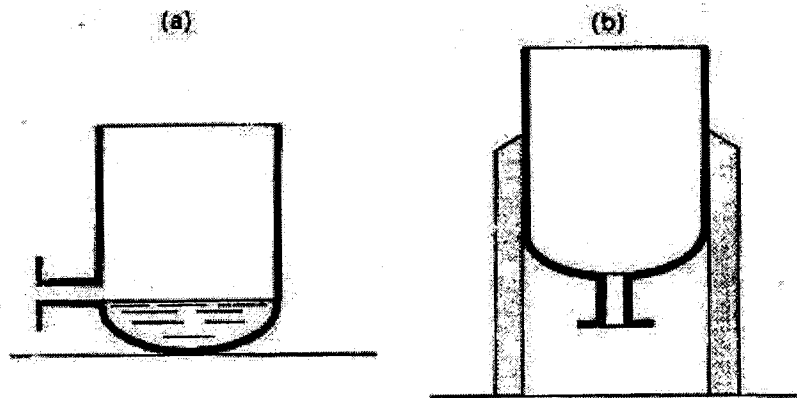


Figure I.1 Diminution du risque de corrosion à l'intérieur d'un réacteur chimique pendant les temps morts : vidange incomplète (a), favorise la corrosion ; vidange complète (b), diminution du risque de la corrosion.

- Les méthodes basées sur le choix des matériaux : c'est la méthode la plus usuelle de lutte contre la corrosion, elle consiste en un choix de matériaux appropriés. Un certain nombre de critères entrent dans ce choix : caractéristiques mécaniques, facilité de fabrication et de soudage, disponibilité et coût, résistance à la corrosion... etc.
- Les méthodes basées sur la modification du milieu : elles consistent à traiter le milieu pour diminuer ses propriétés corrosives (diminution de la température, modification de la concentration,...). Pour cela il est préférable de modifier le milieu, par addition des

concentration,...). Pour cela il est préférable de modifier le milieu, par addition des composés inhibiteurs de corrosion qui forment des dépôts protecteurs adhérents en agissant à l'interface métal-solution.

Puisque notre travail sera consacré à l'étude de la corrosion électrochimique et à la 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 Définition :

Un inhibiteur de corrosion est un composé chimique que l'on ajoute en faible quantité dans un milieu corrosif [1] pour diminuer la vitesse de corrosion sans changer d'une manière significative la concentration des agents corrosifs [2].

I.2.2 Classement des inhibiteurs :

Il existe plusieurs possibilités de classer les inhibiteurs, celle-ci se distingue les une des autres, selon les auteurs :

Jones [3] les classe par leur fonctionnalité chimique, c'est ainsi qu'il distingue :

a) Les inhibiteurs inorganiques : ce sont des produits de dissociation en solution (anions ou cations), qui assurent l'inhibition. Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de types XO_4^{n-} , tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates,...les cations sont essentiellement Ca^{2+} , Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxydes OH^- . L'usage de ces produits est très limité, car la plupart des produits efficaces présentent un coté dangereux pour l'environnement.

b) Les inhibiteurs organiques : ce sont des molécules aromatiques et des macromolécules à chaînes linéaires ou branchées. Elles possèdent une partie non polaire (hydrophobe) relativement volumineuse, constituée principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène, et une partie polaire, hydrophile constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnel, tels :

- NH_2 (amine), -SH(mercaptan), -OH(hydroxyde), -COOH(carboxyle),- PO_3 (Phosphate) et leurs dérivés.

D'un autre côté Lorenz et Mansfeld [4] proposent une classification en deux types : inhibiteurs d'interface et d'interphase. L'inhibiteur d'interface forme un film bidimensionnel à la surface du métal. L'adsorption de l'inhibiteur peut s'effectuer selon différents processus électrochimiques :

- blocage géométrique de la surface du métal par un adsorbat inerte.
- blocage des sites actifs par un adsorbat inerte.

- L'adsorbat n'est pas inerte, dans ce cas soit il agit comme un catalyseur électrochimique vis-à-vis de la réaction de corrosion, soit il participe lui-même à un processus rédox. Ce mode d'inhibition est observé dans les milieux acides, où la dissolution du métal est très activée avec la libération de produits de corrosion.

L'inhibiteur d'interphase, forme un film tridimensionnel à la surface, ces inhibiteurs sont observés dans des milieux neutres ou faiblement alcalins, où la dissolution du métal favorise la formation d'un film protecteur plus ou moins poreux.

En addition, plusieurs d'autres classifications sont proposées selon le domaine d'application, par mécanisme réactionnel ou par mécanisme d'action électrochimique.

Classification par domaine d'application :

- Les inhibiteurs pour milieu acides qui sont employés pour éviter une attaque chimique de l'acier lors du décapage. Les inhibiteurs pour milieu neutres, servent surtout à protéger des circuits d'eau de refroidissement, et les inhibiteurs pour phase gazeuses qui sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage.

Classification par mécanisme réactionnel : on peut citer l'inhibition par :

adsorption : la corrosion peut ralentir suite à l'adsorption d'un inhibiteur à la surface du métal, le mécanisme est plus particulièrement important en milieu acide.

passivation : ce sont des inhibiteurs oxydants qui provoquent une passivation spontanée du métal. On trouve aussi des agents tampons, qui maintiennent un pH élevé au voisinage de la surface du métal peuvent aussi favoriser la passivation dans certains cas.

précipitation : certains inhibiteurs forment des films superficiels par précipitation de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles. Ces films bloquent partiellement la dissolution anodique du métal.

Classification par mécanisme d'action électrochimique : on peut distinguer, les inhibiteurs anodiques, cathodiques et mixtes. Cette distinction suppose qu'il y a une relation entre le mécanisme de protection et les variations dans les cinétiques électrochimique causées par les composés [5].

Bien qu'aucune classification n'est adéquate pour tous les inhibiteurs, nous optons pour la classification par mécanisme électrochimique (inhibiteur anodique, cathodique et mixtes) dans ce présent travail.

1.2.3 Mode d'action des inhibiteurs organiques

Leur mode d'action résulte généralement de leur adsorption sur la surface du métal. Ils peuvent retarder le processus de corrosion selon un ou plusieurs mécanismes qui sont :

- L'inhibiteur adsorbé peut former un film extérieur qui agit en tant que barrière pour limiter la diffusion des ions ou des molécules vers ou à partir de la surface du métal et ainsi retardent le taux de corrosion. Cet effet se produit en particulier quand les espèces d'inhibiteurs sont de grosses molécules ou des composés à longues chaînes hydrocarbonées. Ce mécanisme est connu sous le nom de la théorie du film barrière.
- L'inhibiteur peut être chimisorbé à la surface du métal, ce phénomène est dû à la formation d'une liaison chimique entre le centre actif de l'inhibiteur et les orbitales vacantes du métal, de plus il y a des forces d'attraction latérale de types Van der Waals entre le métal et le reste de la molécule qui entraînent la formation d'un film qui bloque partiellement la surface active [6-8].
- Dans certains cas, l'inhibiteur peut réagir par réduction électrochimique pour former un produit qui peut également être prohibitif. L'inhibition est dite secondaire.
- Les inhibiteurs organiques adsorbés sous forme ionique peuvent modifier la structure de la double couche électrique. Ce phénomène a pour rôle principale 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 [9,10]. C'est le cas par exemple des cations adsorbés dans le plan d'Helmholtz, ce qui déplace le potentiel vers des valeurs plus nobles et rend la décharge des protons plus difficile.

1.2.4 Paramètres influençant l'efficacité inhibitrice

Parmi ces facteurs on peut citer :

1/ Les paramètres structuraux : parmi les paramètres structuraux pouvant influencer l'efficacité des inhibiteurs, on trouve :

- 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 [11,12]
- Le poids moléculaire des composés impliqués, pris à des concentrations égales. Par exemple, un accroissement de la longueur de la chaîne hydrocarbonée des amines [13] ou mercaptans [14] 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 [15] et les amines aliphatiques [16].

2/ La densité électronique

L'inhibition en milieu acide implique généralement une chimisorption de l'inhibiteur. Plus les atomes fonctionnels ont tendance à fournir 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 dans l'ordre [17,18] : $O < N < S < S_e < P$

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 ($-CH_3$) 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.

De plus, puisque l'adsorption joue un rôle important dans le processus de fixation sur la surface du métal, les propriétés de l'adsorption de l'inhibiteur sont également d'une importance primordiale.

1.3 Adsorption

Généralement, l'adsorption a lieu si il y a un équilibre entre les molécules adsorbées et celles en phase gazeuse ou liquide [19]. L'équilibre s'établit à une vitesse qui dépend de la température, de la pression et des forces qui entrent en jeu entre le gaz ou le liquide appelé adsorbat, et le solide appelé adsorbant. Elle se base sur un échange électronique entre la surface du métal et les espèces de la solution, elle dépend ainsi des caractéristiques des deux éléments.

L'adsorption d'un gaz ou d'un liquide par un solide (métal) est un processus spontané qui tend à minimiser la tension superficielle du solide [20]. Suivant la grandeur des énergies mises en jeu, le phénomène d'adsorption présentera des caractéristiques qui permettront de les classer soit dans la catégorie de l'adsorption physique (physisorption), soit dans celle de l'adsorption chimique (chimisorption).

1.3.1 Adsorption physique : est due aux forces de types London-Van der Waals, qui sont toujours présentes entre les espèces adsorbées et la surface ; des forces polaires résultent de la présence de champ électrique et des liaisons hydrogènes dues généralement au groupement hydroxyle ou amines. Elle n'implique aucune énergie d'activation. La chaleur d'adsorption ne dépasse pas 50 kJ.mol^{-1} .

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

I.3.2 Adsorption chimique : implique des liaisons chimiques similaires à celles se produisant lors d'une réaction chimique. Elles résultent d'un transfert d'électrons entre le solide et la partie polaire de la molécule inhibitrice. Les électrons proviennent en grande majorité des doublés non appariés des molécules inhibitrices tels que O, N, S, P... Elle est caractérisée par une chaleur d'adsorption plus élevée (100 à 500 kJ.mol⁻¹), est engendrée par des forces beaucoup plus intenses que celles rencontrées dans la physisorption, et nécessite parfois une énergie d'activation. Généralement, une seule couche d'atomes ou de molécules est observée.

I.3.3 Les isothermes d'adsorption :

Définition : l'isotherme d'adsorption décrit la variation du recouvrement de la surface par un inhibiteur en fonction de sa concentration dans le milieu pour une température donnée, ou en d'autres termes, la relation entre la quantité adsorbée et son activité dans la phase gazeuse ou liquide en contact avec la surface.

On exprime généralement la quantité adsorbée d'une espèce *i* par le recouvrement de la surface, qui représente la fraction des sites occupés par la surface par la relation :

$$\theta_i = \frac{N_i}{N_0} \quad (I.1)$$

N_i : représente le nombre de sites occupés par l'espèce adsorbée et N_0 le nombre total de sites 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 de type : $\theta_i = f(C_i)$

Types des isothermes:

Suite aux observations expérimentales, les chercheurs ont développé plusieurs modèles théoriques pour décrire ces derniers.

Isotherme de type Langmuir : La théorie de Langmuir repose sur deux hypothèses importantes :

- l'adsorption se produit sur des centres d'adsorption, et chaque centre d'adsorption peut fixer seulement une molécule.
- les molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles.

Wolkeinstein [21] a introduit deux autres hypothèses supplémentaires :

- le nombre total des sites ne change pas avec la température et ne dépend pas du taux de recouvrement de la surface.
- chaque centre ou site d'adsorption peut se lier à chaque molécule d'une seule façon, de sorte que l'énergie d'adsorption reste constante.

Si l'adsorption d'un inhibiteur suit le modèle de Langmuir, θ est exprimé par la relation

$$\theta = \frac{K.C_{inh}}{1 + K.C_{inh}} \quad (I.2)$$

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

Isotherme de Freundlich : proposée par Freundlich en 1909 [22]. C'est une fonction empirique de la forme :

$$\theta = K.C_{inh}^{1/n} \quad (I.3)$$

où K et n sont des constantes expérimentales positives fonction de la température et de la nature de l'adsorbat et de l'absorbant. La constante n est toujours inférieure à 1, elle est souvent de l'ordre de 0,3 à 0,5. Thermodynamiquement parlant, la constante n représente l'interaction mutuelle des espèces adsorbées.

Isotherme de 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 [23].

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.

$$d\sigma = -qd\varphi - RT\Gamma d\ln c = -qd\varphi - RT\Gamma_{\infty}\theta.d\ln C \quad (I.4)$$

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

$$\Delta\sigma = -RT\Gamma_{\infty} \ln(1-\theta) \quad (I.5)$$

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 ($\varphi = E - E_{m.c.é}$).

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 :

$$\Delta\sigma = -RT\Gamma_{\infty}[\ln(1-\theta) + a\theta^2] \quad (I.6)$$

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

$$K.C = \frac{\theta}{1-\theta} e^{-2a\theta} \quad (I.7)$$

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 : suppose que l'enthalpie d'adsorption décroît linéairement en fonction du taux de recouvrement, il y a attraction ou répulsion entre espèces adsorbées à la surface. Cela donne une relation :

$$K.C_{inh} = \frac{\exp(f\theta) - 1}{1 - \exp[-f(1-\theta)]} \quad (I.8)$$

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

Isotherme de cinétique-thermodynamique : Ce modèle n'est que celui de Langmuir modifié [24,25] l'équation de cette isotherme est :

$$\ln \frac{\theta}{1-\theta} = \ln K' + y \cdot \ln C_{inh} \quad (I.9)$$

Dans ce modèle on a inclus le nombre de sites actifs ($\frac{1}{y}$) qui pourrait être différent de

1. Les valeurs de $\frac{1}{y}$ inférieures 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 est calculée selon l'équation :

$$K = K'^{(1/y)} \quad (I.10)$$

I.4 Etude de la corrosion en utilisant la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

I.4.1 Introduction

La corrosion est essentiellement un processus électrochimique et peut être étudiée par les méthodes électrochimiques. Plusieurs techniques ont été développées durant les dernières décennies pour l'investigation des causes et les mécanismes de la corrosion, pour évaluer la corrosivité des milieux environnants, et pour tester la résistance des matériaux envers la corrosion, etc....

Par comparaison avec les méthodes traditionnelles, les techniques électrochimiques ont un grand avantage vu leur temps de mesure relativement court, leur précision, et la possibilité de la continuité des tests [26].

Bien que, les techniques électrochimiques sont supposées des outils polyvalents dans la science de la corrosion et les sciences de l'ingénieur, leur application la plus usuelle est la détermination de la vitesse de corrosion qui est le paramètre le plus important pour l'évaluation de la corrosivité d'un milieu, pour la sélection des méthodes de prévention, et pour déterminer la résistance des matériaux, etc.....

La mesure de la vitesse de corrosion est équivalente à la détermination de la cinétique de processus électrochimique de corrosion. L'équation fondamentale pour la description d'un processus électrochimique est l'équation de Butler-Volmer.

1.4.2 L'équation de Butler-Volmer

L'oxydation et la réduction se produisent simultanément à l'interface métal/électrolyte, et il ne peut y avoir aucune accumulation de charge électrique sous ces conditions. Donc le courant mesurable est nul, c'est à dire le courant de corrosion ne peut être mesuré directement.

Pour la détermination de la cinétique de corrosion, une perturbation de l'électrode par un potentiel imposé (V) est nécessaire pour déplacer le potentiel de système du potentiel de corrosion.

Si les réactions individuelles anodiques et cathodiques sont dues au transfert de charge et le potentiel de corrosion est loin du potentiel d'équilibre des deux réactions individuelles, l'équation de Butler-Volmer peut être appliquée :

$$i = i_{corr} \left[\exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) - \exp\left(\frac{-\beta n F}{RT} \eta\right) \right] \quad (I.11)$$

où η est la surtension ($\eta = E - E_{corr}$), i est le courant mesurer, i_{corr} le courant de corrosion, F la constant de Faraday, R la constant universelle des gaz, T la température absolue, n et n' le nombre d'électrons transférer, et α et β les coefficients de transfert de charge.

L'équation (I.11) développée par Butler [27,28] et Volmer [29] est la formule fondamentale de la cinétique électrochimique. Elle met en évidence la grande différence entre une réaction chimique classique et une réaction électrochimique. Dans le cas d'une réaction chimique classique, le seul moyen de faire varier la vitesse de la réaction est de varier la température (Loi d'Arrhenius). Par contre, pour une réaction

électrochimique, on voit que le potentiel d'électrode permet de varier la vitesse de la réaction représentée par le potentiel.

Toutefois, son utilisation pour le calcul du courant de corrosion doit être simplifiée. Parmi les formules simplifiées on trouve l'équation de Tafel et l'équation de Stern-Geary.

1.4.3 L'équation de Tafel

Fonder par Tafel [30], il est bien clair que pour des valeurs de surtension η élevées, l'équation (I.11) deviendra :

- pour une polarisation anodique, $\eta \gg \frac{RT}{\beta n' F}$, on obtient :

$$i = i_{corr} \left[\exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) \right] \quad (I.12)$$

En introduisant le logarithme sur l'équation (2), on aura :

$$\eta = -\frac{2,303 RT}{\alpha F} \log i_{corr} + \frac{2,303 RT}{\alpha F} \log i \quad (I.13)$$

-pour une polarisation cathodique, $\eta \gg \frac{RT}{\alpha n F}$,

$$i = i_{corr} \left[\exp\left(-\frac{\beta n' F}{RT} \eta\right) \right] \quad (I.14)$$

$$-\eta = -\frac{2,303 RT}{\beta F} \log i_{corr} + \frac{2,303 RT}{\beta F} \log i \quad (I.15)$$

Les équations (I.13) et (I.15) ont la forme du droit de Tafel :

$$|\eta| = a + b \log i \quad (I.16)$$

où a et b sont les coefficient de Tafel : $a = -\frac{2,303 RT}{\alpha F} \log i_{corr}$ et $b = \frac{2,303 RT}{\alpha F}$

pour une polarisation anodique, par contre $a = -\frac{2,303 RT}{\beta F} \log i_{corr}$ et

$b = \frac{2,303 RT}{\beta F}$ pour une polarisation cathodique.

L'équation de Butler-Volmer est souvent représentée sous forme de graphes $\log|i|$ en fonction de la surtension η , appelés graphes de Tafel. Ces graphes permettent de mesure graphiquement le courant de corrosion par extrapolation des deux droites à $\eta = 0V$, et la pente permet de calculer la valeur des coefficients de transfert de charge.

Toutefois, la méthode de Tafel (ou la méthode d'extrapolation des droites de Tafel) présente 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.

De surcroît, cette méthode connue sous le nom de la première méthode de Stern [31], est destructive de l'interface et nécessite parfois de tracer séparément les courbes anodiques et cathodiques à partir des deux interfaces dont l'état est supposé reproductible. Par ailleurs, les fortes surtensions peuvent réduire les ions H^+ et fragiliser le métal par l'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, ces derniers utilisent une faible polarisation linéaire au voisinage du potentiel de corrosion. C'est le principe de l'équation de Stern et Geary.

1.4.4 L'équation de Stern-Geary

En 1957, Stern et Geary simplifiaient la formule de Butler-Volmer et développaient une équation qui mène au calcul du courant de corrosion i_{corr} .

$$i_{corr} = \frac{1}{R_p} \times \frac{b_a b_c}{2,303(b_a + b_c)} \quad (I.17)$$

où i_{corr} est la densité de courant de corrosion, b_a et b_c les coefficients de Tafel, R_p la résistance de polarisation qui est définie comme étant la tangente de la courbe de polarisation au potentiel de corrosion.

$$R_p = \left(\frac{d\eta_c}{di_c} \right)_{\eta \rightarrow 0} = \left(\frac{d\eta_a}{di_a} \right)_{\eta \rightarrow 0} \quad (I.18)$$

où η_a et η_b sont les surtensions anodique et cathodiques respectivement, i_a et i_c les densités de courant.

Pour mesurer la résistance de polarisation, on impose un incrément ΔE (généralement $\pm 10\text{mV}$) au métal à partir de son potentiel de corrosion et on mesure le courant ΔI correspondant traversant le circuit extérieur.

La relation de Stern-Geary nous 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 [32].

Bien que la polarisation linéaire soit une méthode traditionnelle pour la mesure de R_p , dans quelques circonstances elle s'est avérée incertaine. Plusieurs chercheurs ont pu démontrer qu'une large erreur peut être enregistrée lors de l'estimation de la vitesse de corrosion par la polarisation linéaire [26,33-36]. La raison principale de cette erreur, est que la valeur expérimentale de R_p contient la contribution des résistances ohmiques, tel que la résistance entre le capillaire de Luggin et l'électrode testée, la résistance de film inhibiteur, etc....

Toutefois l'extrapolation des droites de Tafel, de même que la détermination de la résistance de polarisation R_p , reposent essentiellement sur l'hypothèse que les réactions anodique et cathodique occupent chacune l'ensemble de la surface, c'est à dire à l'assimilation du courant de corrosion à un courant d'échange.

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

Par comparaison aux deux autres méthodes (l'extrapolation des droites de Tafel et la mesure de la résistance de polarisation) la spectroscopie d'impédance électrochimique est une bien meilleure technique, car elle est supposée capable de séparer les différents processus électrochimiques de corrosion, et aussi à éliminer les erreurs de mesures dues à la résistance de la solution et la résistance de film inhibiteur. Un rappel sur l'application et l'utilisation de la spectroscopie d'impédance électrochimique pour l'étude de la corrosion est donné dans la section suivante.

1.4.5 Revue sur l'étude de la corrosion par la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

1.4.5.1 Historique

L'histoire de la SIE est brièvement passée en revue, en commençant par les bases de calculs créées par Olivier Heaviside (mathématicien britannique) vers la fin du 19^{ème}

siècle sous formes de la théorie des systèmes linéaires (linear système théorie), où il introduisait deux opérateurs mathématiques à savoir $s = \frac{d}{dt}$, $\frac{1}{s} = \int dt$, où s est la transformée de Laplace, qui sont la base du calcul opérationnel, permettant la conversion des équations intégrales décrivant l'écoulement du courant dans des circuits contenant des résistances, des condensateurs, et des inducteurs dans des équations algébriques simples, et ainsi de faciliter les calculs.

Warburg était apparemment le premier à prolonger le concept de l'impédance au système électrochimique à la fin du 19^{ème}, quand il a dérivé la fonction d'impédance pour un processus de diffusion qui porte toujours son nom.

La SIE a été après utilisée intensivement pour mesurer la capacité d'une électrode idéalement polarisable (la plus par des temps une électrode de mercure) menant au développement des méthodes pour l'interface électrochimique.

Cependant, l'invention des potentiostats dans les années 1940 et le développement des analyseurs de réponse en fréquence dans les années 1970, ont mené à l'utilisation de la SIE en explorant l'électrochimie et les mécanismes de corrosion, principalement en raison de leur capacité de sonder les systèmes électrochimiques aux fréquences très basses. Ces inventions ont mené à une explosion dans l'utilisation de la SIE pour explorer un éventail de systèmes et de processus, s'étendant de la conduction dans les états solides et liquides, à la conduction ionique et électrique dans les polymères, aux mécanismes hétérogènes des réactions et au phénomène de la passivité.....

I.4.5.2 Aspect fondamental de la SIE

Plusieurs auteurs ont discuté la théorie et les applications de la SIE [37-42]. Ils suggèrent deux principaux domaines d'application pour la SIE dans le domaine de la corrosion, soient : l'évaluation rapide de la vitesse de corrosion et la détermination des mécanismes de corrosion, particulièrement en présence d'un film adsorbé ou d'un revêtement organique.

La technique consiste à mesurer la réponse d'une électrode en contact d'un électrolyte suite à une modulation sinusoïdale de faible amplitude allant de quelques dizaines de kilohertz à quelques millièmes de hertz.

En analysant la réponse du système électrochimique, en basses fréquences (quelques dizaines de hertz à quelques millièmes de hertz), on peut obtenir des informations très précises sur le mécanisme des réactions qui se déroulent à l'électrode, ainsi que sur la cinétique de ces dernières. Dans son principe, cette technique est semblable aux méthodes dites transitoires, ou des impulsions. L'avantage des méthodes transitoires sur

les méthodes stationnaires (tracé des courbes de polarisation) apparaît lorsque le mécanisme des réactions électrochimiques est complexe, mettant en jeu un grands nombres d'étapes intermédiaires.

Dans ce cas le tracé des courbes de polarisation ne permet d'obtenir des renseignements que sur l'étape la plus lente, alors qu'en régime transitoire ou régime permanent non stationnaire, il est possible dans de nombreux cas d'identifier un nombre beaucoup plus important d'étapes et d'obtenir des informations précises sur celles-ci.

L'appareillage disponible permet d'effectuer des mesures très précises et très fines de l'impédance complexe d'un système électrochimique qui est mesurée à l'aide d'un signal dont l'amplitude est faible pour que la réponse du système puisse être assimilée à un système électrochimique linéaire. Ce procédé de linéarisation des systèmes 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.

Heaviside qui est considéré comme le père de la spectroscopie d'impédance [43], a défini les termes d'impédance, admittance et réactance, en particulier il a défini l'opérateur d'impédance comme :

$$Z(s) = \frac{\bar{V}(s)}{\bar{I}(s)} \quad (\text{I.19})$$

où $\bar{V}(s)$ et $\bar{I}(s)$ sont respectivement les transformées de Laplace pour le potentiel et le courant [44].

Macdonald [41] a généralisé ce concept pour chaque système linéaire subissant une perturbation aléatoire, sa réponse peut être décrite par la fonction de transfert :

$$H(s) = \frac{\bar{V}(s)}{\bar{I}(s)} \quad (\text{I.20})$$

Pour une perturbation sinusoïdale, la fonction de transfert deviendra:

$$H(j\omega) = \frac{F\{V(t)\}}{F\{I(t)\}} = \frac{V(j\omega)}{I(j\omega)} \quad (\text{I.21})$$

où F signifie la transformé de Fourier, et $V(j\omega)$ et $I(j\omega)$ sont le potentiel et le courant sinusoïdal.

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

Il est important de reconnaître que l'impédance (admittance et la réactance) est définie seulement dans la théorie des systèmes linéaires (LST) [44, 45]. Cette théorie impose

des contraintes au système : (i) la réponse du système doit être décrite par des équations linéaires (différentielles) et par conséquent le principe de superposition doit se tenir, (ii) le système doit être stable, c'est à dire lors du déplacement de la perturbation le système doit se tenir à son état initial, (iii) le système doit être causal, c'est à dire que le système ne doit pas produire une réponse avant $t=0$ (le temps où la perturbation est appliquée).

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

L'impédance de l'interface électrochimique s'exprime plus facilement en nombres complexes qui peut être représentée soit en coordonnées polaires ($|Z|, \varphi$), soit en coordonnées cartésiennes (Z_{re}, Z_{im}) :

$$Z(j\omega) = |Z| \exp \varphi = Z_{re} + jZ_{im} \quad (I.22)$$

Les relations entre ces quantités sont :

$$\text{- d'une part } |Z|^2 = (Z_{re})^2 + (Z_{im})^2 \text{ et } \varphi = \arctan \frac{Z_{im}}{Z_{re}} \quad (I.23)$$

$$\text{- d'autre par } Z_{re} = |Z| \cos \varphi \quad \text{et} \quad Z_{im} = |Z| \sin \varphi \quad (I.24)$$

Deux types de tracés sont utilisés pour décrire ces relations :

La représentation de Nyquist ($-Z_{im}$ vs Z_{re}) avec la partie imaginaire négative portée au-dessus de l'axe réel comme il est habituel de le faire en électrochimie, et la représentation de Bode ($\log|Z|$ vs $\log\omega$) ou ($\log\varphi$ vs $\log\omega$). Les deux représentations sont employées parce que chacune d'elles a sa force propre. Les diagrammes de Nyquist permettent de déterminer les paramètres électrochimiques à savoir la résistance de la solution (R_s), la résistance de transfert de charge (R_t) et les valeurs de la capacité de double couche (C_{dl}). Parfois, les diagrammes de Nyquist ne sont pas assez précis pour déterminer certaines boucles mal définies ou mal séparées. Les diagrammes de Bode permettent de mieux visualiser les points d'inflexion du module de l'impédance, les variations de phase ainsi que les différentes constantes du temps des phénomènes électriques et/ou électrochimiques mises en jeu.

I.4.5.3 Mesure expérimentale de l'impédance électrochimique

Il existe plusieurs techniques pour mesurer l'impédance d'un circuit électrique [38]. Actuellement, on utilise le plus souvent un analyseur de fonction de transfert (TFA, transfer function analyser).

La Figure I.2 suivante montre le principe de la méthode.

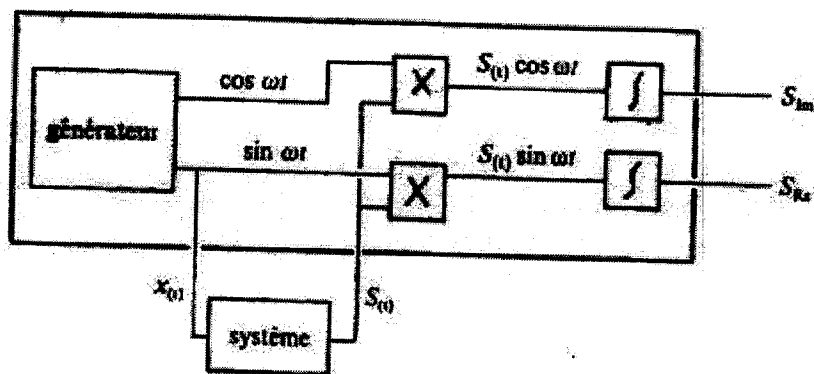


Figure I.2 Principe de fonctionnement d'un analyseur de fonction de transfert.

Un générateur fournit un signal sinusoïdal $x(t) = x_0 \sin(\omega t)$. La réponse du système étudié est un signal $s(t)$ qui diffère de $x(t)$ par sa phase et son amplitude. L'analyseur multiplie $s(t)$ avec un signal de référence, en phase avec $x(t)$ ou décalé de 90° . L'intégration entre 0 et t' (t' étant un multiple de la période du signal), fournit la partie réelle S_{re} , et la partie imaginaire S_{im} du signal $S(t)$ [38].

$$S_{re} = \frac{1}{t'} \int_0^{t'} S(t) \sin(\omega t) dt \quad (I.25)$$

$$S_{im} = \frac{1}{t'} \int_0^{t'} S(t) \cos(\omega t) dt \quad (I.26)$$

L'intégration élimine les harmoniques de $S(t)$ et les bruits de fond, pour autant que le temps d'intégration " t' " soit suffisamment long.

Pour mesurer l'impédance d'un système électrochimique selon la méthode décrite, on utilise un potentiostat et on superpose au potentiel stationnaire une perturbation sinusoïdale fournie par un générateur programmable en fréquence, incorporé à l'analyseur de fonction de transfert (Figure I.3).

Ce dernier possède deux canaux, permettant ainsi de mesurer simultanément le potentiel et le courant. L'analyseur détermine les parties réelles et imaginaires de ces deux quantités selon la méthode décrite auparavant, puis, par division, calcul l'impédance Z du système électrochimique. Les données sont transférées vers un ordinateur ce qui permet ensuite de tracer le diagramme d'impédance. A basses fréquences, la durée des essais devient très longue et on risque un changement de l'état de surface de l'électrode.

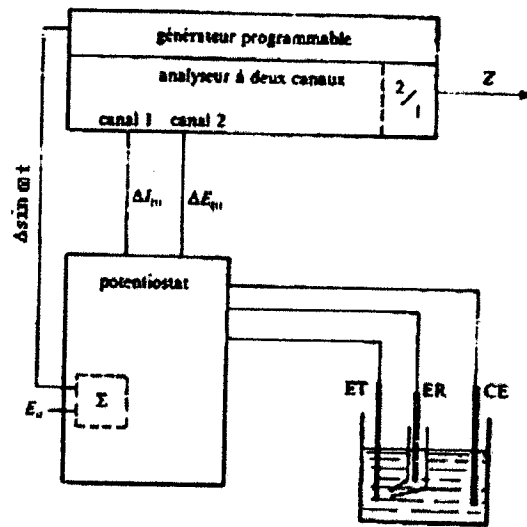


Figure I.3 Mesure de l'impédance à l'aide d'un analyseur de fonction de transfert, sous contrôle de potentiel.

I.4.5.4 L'interprétation de la SIE

I.4.5.4.1 *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 :

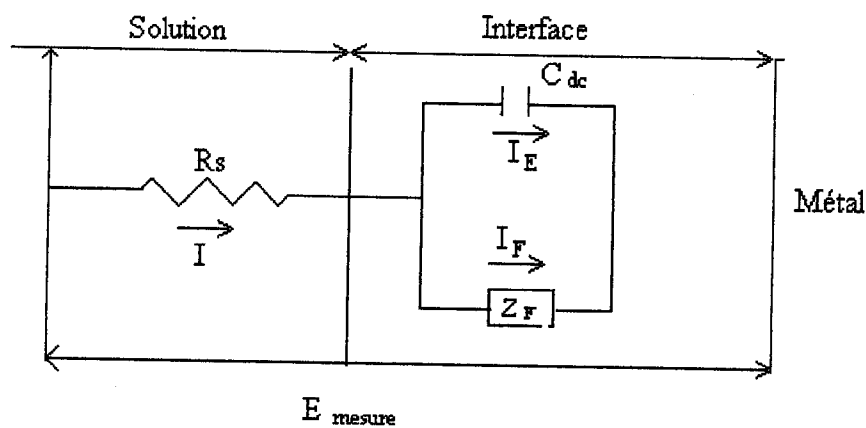


Figure I.4 Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charge sans diffusion.

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 :

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

avec θ_i taux de recouvrement par l'espèce i , C_i concentration de l'espèce i .

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.

$$Z(\omega) = R_e + \frac{Z_F}{1 + j.\omega.C_{dc}.Z_F} \quad (I.27)$$

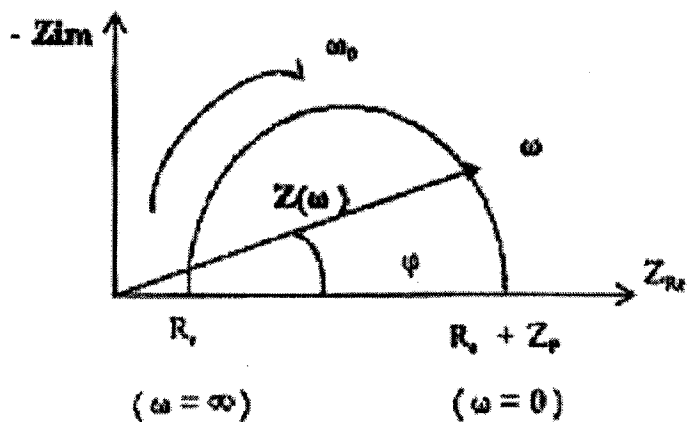


Figure I.5 Diagramme d'impédance pour une réaction avec transfert de charge sans diffusion.

Pour les valeurs $\omega = 0$ et $\omega = \infty$, la partie imaginaire s'annule permettant la détermination des valeurs de Z_F et de R_e .

La valeur de la capacité de double couche peut être mesurée au point maximum de la fréquence f_0 correspondant à ω_0 pour laquelle :

$$\omega_0 = \frac{1}{Z_F C_{dc}} \text{ d'où } C_{dc} = \frac{1}{2\pi \cdot Z_F \cdot f_0}$$

I.4.5.4.2 Caractéristique générale des diagrammes

Les caractéristiques communes à tous les diagrammes peuvent être déduites du schéma équivalent de l'interface et de l'expression de Z_F :

En faisant varier la fréquence $f = \frac{\omega}{2\pi}$ du signal ΔE dans un large domaine (typiquement de quelques dizaines de kHz à 10^4 Hz) on a accès à l'influence des 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 10 Hz.

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 concentrations ($\Delta C_j \neq 0$)

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 basses fréquences (BF).

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 basses fréquences (BF).

1.4.5.4.3 Système de corrosion pratique

Dans la pratique, les spectres d'impédance offre des déviations par rapport au spectre idéal, ces déviations causent souvent la confusion quand à son interprétation correcte.

Usuellement, il y a trois formes de déviations : (i) le centre de demi-cercle se trouve au dessous de l'axe Z_{re} , (ii) le demi cercle est aplati et (iii) il existe une ou plusieurs boucles inductives à basse fréquence. La Figure I.6 décrit ces observations.

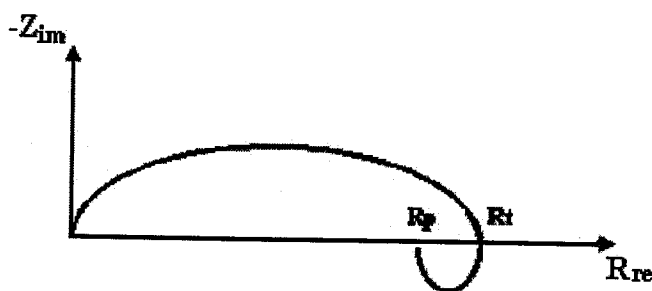


Figure I.6 Diagramme de Nyquist pratique.

Les arcs déprimé et aplatis sont souvent observés, mais ne sont pas faciles à expliquer [46]. Une interprétation commune pour ce type de spectre est basée sur la supposition de dispersion des fréquence ou des constantes de temps d'après Cole et Cole [47]. Epelboin et al [48,49] ont adopté la même analyse. Lorenz et Mansfeld [26] voient que cette interprétation a des limitations et suggèrent une autre interprétation basée sur la séparation des constantes de temps. D'un autre côté, Roberge et al [50] attribuent la dépression du demi cercle à la corrosion localisée. Cependant Orazem et al [51] proposent plusieurs autres méthodes qui peuvent ajuster la dépression et l'aplatissement des arcs. Cette polémique, permet de suggérer qu'une analyse soignée doit se faire pour interpréter correctement les données d'impédance pour chaque système individuel de corrosion.

Mansfeld et Kendig [52] ont, estimé la dépression des arcs par l'introduction d'un exposant α dans l'équation

$$Z(\omega) = R_e + \frac{Z_F}{(1 + j.\omega.C_{dc}.Z_F)^\alpha} \quad (I.29)$$

Toutefois, l'utilisation de l'exposant α dans l'équation (I.29) est uniquement une description formelle du spectre expérimental et son interprétation physique n'est pas entièrement claire [42].

Pour l'estimation du taux de corrosion à partir du spectre d'impédance, il est nécessaire de déterminer la résistance de polarisation R_p , ou la résistance de transfert de charge R_t . Selon Epelboin et al [48,53] R_t peut être avantageusement utilisé à la place de R_p dans l'équation de type Stern, il détermine R_t par l'intersection de spectre avec l'axe des réelles, comme le montre la Figure I.6.

Cependant, Lorenz et Mansfeld [26] rappellent que la méthode utilisée par Epelboin et al présentent certaines limitations et suggèrent une autre méthode pour la détermination de R_t , comme le montre la Figure I.7

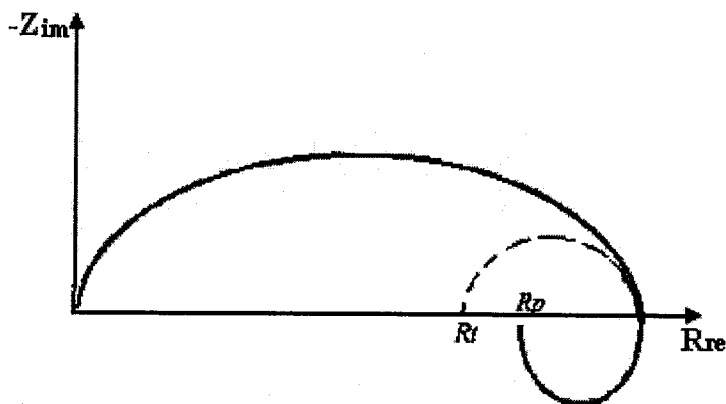


Figure I.7 Méthode de la détermination de R_t et de R_p selon Lorenz et Mansfeld

La valeur de R_t obtenue par cette méthode est inférieure à celle de R_p .

Bien qu'il existe une controverse, la résistance de transfert de charge R_t est souvent utilisée en pratique pour estimer le courant de corrosion par le biais de l'équation de Stern-Geary [39].

$$i_{corr} = \frac{b_a \cdot b_c}{2,303(b_a + b_c)} \times \frac{1}{R_p} \approx \frac{b_a \cdot b_c}{2,303(b_a + b_c)} \times \frac{1}{R_t} \quad (I.30)$$

I.4.5.4 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 concentration (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.

$$\frac{\partial \Delta C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \Delta C}{\partial y^2} \quad (\text{I.31})$$

avec

$$\Delta C = \frac{nFC_{st,s}}{RT} |\Delta E| e^{(j\omega t)} \quad (\text{I.32})$$

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 :

$$Z_w = \frac{\sigma}{\omega^{1/2}} - j \frac{\sigma}{\omega^{1/2}} \quad (\text{I.33})$$

de cette relation on déduit :

$$\text{tg} \varphi = \frac{Z_{im}}{Z_{re}} = -1 \quad (\text{I.34})$$

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 $y = \delta_N$ conduisant à une expression pour Z_N de la forme :

$$Z_N = \frac{\sigma}{\omega^{1/2}} (B + C) - j \frac{\sigma}{\omega^{1/2}} (B - C) \quad C = \sinh \lambda / (\cosh \lambda + \cos \lambda) \quad (\text{I.35})$$

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

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

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

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

Aux fréquences élevées l'impédance de Nernst devient égale à l'impédance de Warburg ($\lambda = -\infty$, $B=1$, $C=0$). La Figure 1.8 représente Z_w et Z_N dans le plan complexe.

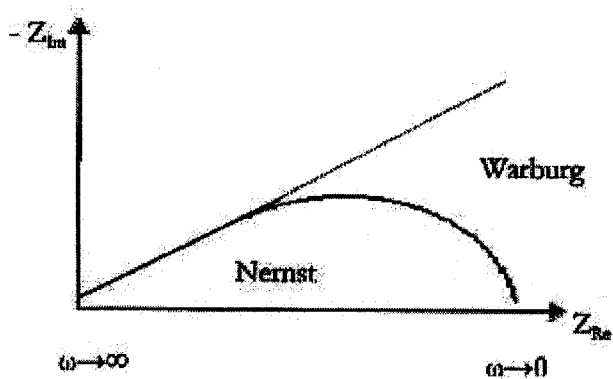


Figure I.8 Diagramme de Nyquist représentant l'impédance de Warburg et l'impédance de Nernst.

1.4.5.4.5 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.9.

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 :

$$Z = R_e + Z_F \frac{-j/\omega.C_{dc}}{Z_F - j/\omega.C_{dc}} \quad (I.36)$$

Avec $Z_F = R_t + Z_w$

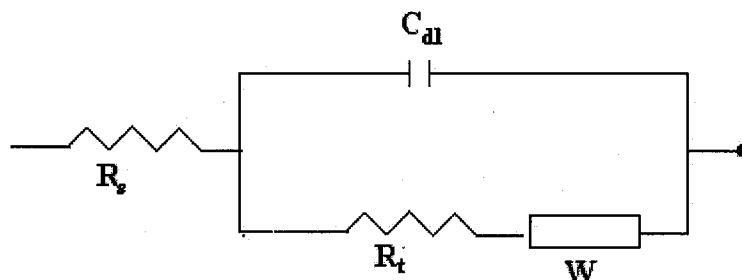


Figure I.9 : Circuit équivalent de Randles.

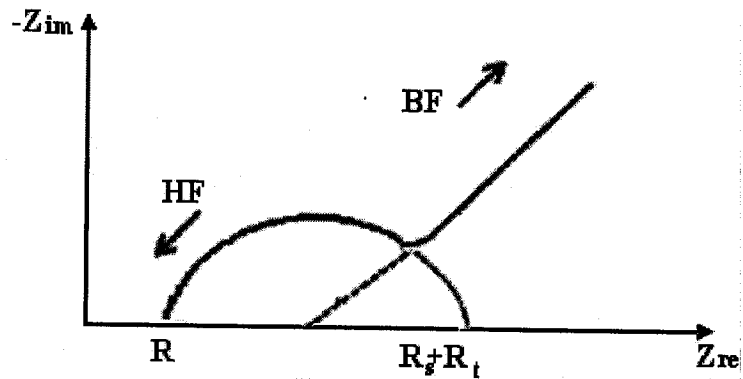


Figure I.10 Impédance électrochimique et circuit équivalent de Randles dans le cas d'une couche de diffusion d'épaisseur infinie

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.10

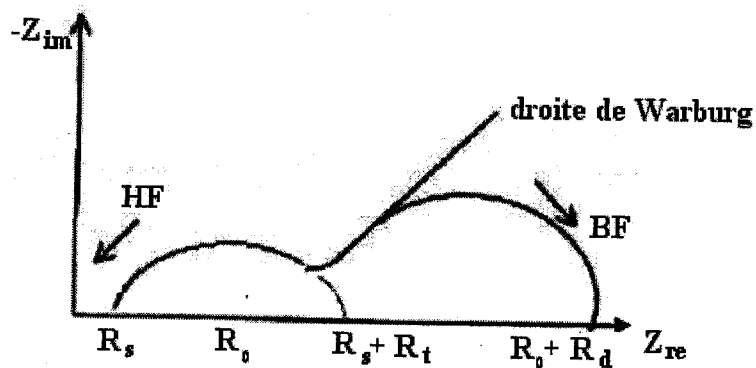


Figure I.11 Impédance électrochimique et circuit équivalent dans le cas d'une couche de diffusion d'épaisseur finie.

1.4.5.4.6 L'ambiguïté dans l'interprétation de la SIE

La SIE montre ses avantages dans l'étude de la corrosion et dans plusieurs problèmes d'électrochimie. Une de ces ambiguïtés est l'interprétation, qui est analysé en détail par Orazem et al [51].

Plusieurs investigateurs ont discuté l'ambiguïté inhérente à choisir un model approprié pour interpréter (simuler) les spectres d'impédance [51, 54,55]. Il a été mis en point que certains models plausibles puissent être capables d'ajuster les données requises .La situation vraie du système peut être différente du modèle suggéré qui serait le plus simple pour simuler le système pratique. Donc l'identification des modèles exige des informations additionnelles et l'amélioration des possibilités d'identification du modèle est particulièrement importante [51].

La SIE comme d'autres techniques ne peut être considéré comme étant autonome.

informations additionnelles et l'amélioration des possibilités d'identification du modèle est particulièrement importante [51].

La SIE comme d'autres techniques ne peut être considéré comme étant autonome.

Le développement des modèles appropriés exige une connaissance en chimie et en physique suffisante pour proposer les modèles raisonnables et l'information préalable ou nouvelle est suffisante pour permettre au chercheurs de rejeter les modèles insatisfaisants, et un arrangement des caractéristiques des valeurs mesurées à employer pour la comparaison des modèles . Pour cette raison, comme toute autre méthode, la SIE doit s'appliquer avec précaution, et une connaissance antérieure du comportement du système est nécessaire. D'ailleurs, l'expérience aussi bien que les résultats théoriques, établis dans un système se corrodant, ne peut être généralisé et appliquée à d'autres systèmes sans un grand soin [26].

Références

- [1] P.P.Roberge, Hand Book of Corrosion Engineering, McGrawhill, 2000
- [2] ISO (Standard), 8044, 1986.
- [3] L.W. Jones, Corrosion and Water Technology for Petroleum Procedures, Tulsa, Okla, oil and Gas Consultants international, 1988.
- [4] J.Lorenz et M.Mansfeld, Pro. 6 th symposium. European Inhibition of corrosion, University of Ferrara, Ferrara, P 23, 1985.
- [5] U.R. Evans, Metallic corrosion, Passivity and Protection, London : E. Arnold, 1937.
- [6] H. Haeshe et N. Hackerman, J. Electrochem.Soc., 105 (1958) 191.
- [7] Z.Szklanka-Smalomska et M.kaminshi, Corr.Sci., 13 (1973) 1.
- [8] V.Jovancievic, B.yang et J.O'MBockris, J.Electrochem.Soc., 135(1988)94.
- [9] L .Antropov, Corros.Sci., 7 (1967) 607.
- [10] I.L.Rosefeld, Corrosion inhibitors, McGrawhill, New York, 1981.
- [11] A.Frigani, C.Monticelli, G.Brunoro et G Trabanelli, 6 th Europ. Symp. Corr. Inh., Ferrara (1985)1519.
- [12] A.G.Gadallal, M.W. Badawy, H.H.Rebam et M.M.Abouromia, J. Appl. Electrochem., 19 (1989) 928.
- [13] V.Carrasiti, F. Zucchi et G.Trabenelli, 3 th Europ. Symp. Corro. Inh., Ferrara, (1970) 525.
- [14] G.Trabanelli, F.Zucchi, G.Gullini et V.Carrasiti, Werks. Und Korros., 20 (1986) 407.
- [15] F.Zucchi, G.Trabenelli et G.Gullini, Electrochimica metallosm., 3 (1968) 407.
- [16] M.Dupart et F.Dabosi, 5 th Europ. Symp. Corro. Inh., Ferrara (1970) 81.
- [17] E.McCafferty, Corrosion control by Coating, H.Leidhasin Editor, science Press, Pruceton, (1970) p 279.
- [18] G.Trabanelli, Corrosion mechanisms, F.Mansfeld editors, Marcel Dekker, New york (1987) P 119.
- [19] C.E.Chitour, Physico-Chimie des Surfaces, Tome 2, 2^{eme} Edition, O.P.U, 2004
- [20] T.Fripiat, J.Chanssidon et A.Jellia, Chimie physique des phénomènes de surface, Edition Masson, 1971.
- [21] W.Wolkeinstein, Théorie électronique de la catalyse, Edition Masson, 1972.
- [22] W.J.Popiel, Cours de chimie des surfaces, Ecole National Polytechnique, Alger, 1970.
- [23] A .N.Frumkin, J.Phys. Chem., 116 (1928) 46.

- [24] A.El-Awady, B.Abd El-Naby et G.Azziz, *J.Electrochem. Soc.*, 139 (1972)2150.
- [25] A.El-Awady, B.Abd El-Naby et G.Azziz, M.Khelifa et H.Al-Ghamedy, *Int.J.Chem.*, 1(1990)169.
- [26] W.Lorenz et F.Mansfeld, *Corros.Soc.*, 21(1981)647.
- [27] J.A.Butler, *Tran. Farad. Soc.*, 19(1924)729.
- [28] J.A.Butler, *Tran. Farad. Soc.*, 19(1924)734.
- [29] M.Volmer et T.Erdey-Gruz, *Zeitschrift, Fuer Physikalische.Chimie*, A150(1930)203.
- [30] Z.Tafel, *Physik. Chem.*, 50(1905)641.
- [31] J.Barralis et G.Maeder, *Metallurgie*, Ed. Communications Actives, Paris, 1982.
- [32] D.Landolt, *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*, Presses Polytechniques et Universitaires, Romandes, 1993.
- [33] F.Mansfeld, *Corrosion* 32(1976)143.
- [34] R.Randy et D.A.Jones, *corrosion*,32(1976)127.
- [35] F.Mansfeld, *Corrosion*, 44(1988)856.
- [36] Y.T.Tan, B.Kinella et S.Bailey, An experimental comparaison of corrosion rate measurment techniques : weight loss measurment,linear polarisation, électrochimical impedance spectroscopy and electrochimical noise analysis, *Corrosion and Prevention 95*, Australian corrosion Association, perth, 1995.
- [37] F.Mansfel et W.Lorenz, *Corros. Soc.*, 36(1980)301.
- [38] G.Gabreilli, Identification of Electrochemical Processe by Frequency response Analysis, Solatron Instrument Group, Solatron Schlumberger, Frambourgh, Hants, UK, 1980.
- [39] D .C.Silverman et J.E.Carrico, *Corrosion*, 44(5)(1988)280.
- [40] D.D.Macdonald, *corrosion*, 46(1990)229.
- [41] D.D.Macdonald, Application of Electrochimical Impédance Sptroscopy in Electrochemistry and Corrosion Science, In *Technique for Characterisation of electrodes and Electrochemical Processe*, Ed Ravi Varma et J.R.Selman, John Wiley et Fils, 1991.
- [42] F.Mansfeld et W.Lorenz, Electrochemical Impédance Spectroscopy: Application in Corrosion and Technology, In *Technique for Characterisation of Electrodes and Electrochemical Processes*, Ed Ravi Varma et J.R.Selman, John Wiley et Fils, 1991.
- [43] D.D.Macdonald, *Electrochim. Acta*, 51(2006)1376.
- [44] S.Goldman, *Transform Calculus and Electrical Transients*, Prentice Hall, New

York, 1950.

- [45] D.D.Macdonald et Mc.Mekurba, *Mod Asp.Electrochem.*, 14(1982)61.
- [46] D.E.Williams et J.Asher, *Corros. Sci.*, 24(1984)185.
- [47] K.S. Cole et R.H.Cole, *J.Chem.Phys.*, 9(1941)341.
- [48] I.E.Epelboin et M.Kedam, *J.Electrochem.Soc.*, 117(1970)1052.
- [49] I.E.Epelboin et M.Kedam et H.Tacknouti, *J.Appl.Electrochem.*, 2(1972)71.
- [50] P.R.Roberge, E.Haliop, V.S.Sastri, *Corrosion*, 48(1992)447.
- [51] M.E.Orazem, P.Agrawal, L.H.Garcia-Rudio, *J.Electroanal.Chem.*, 378(1994)51.
- [52] F.Mansfeld et M.W.Kendig, *Corrosion*, 41(1985)490.
- [53] A.Caprani, I.Epelboin, Ph.Marell et h.Taknouti, *Pro.4 th.Eur.Symp.Corros.Inh, Ferrara*, (1975)517.
- [54] J.R.Macdonald, *J.Electroanal.Chem.*, 223(1987)25.
- [55] D.C.Silverman, *Corrosion*, 47(1991)87.

Chapitre II
Etude de l'effet d'inhibition du rouge de méthyle (RM)
vis-à-vis de la corrosion d'un acier au carbone (XC38)
en milieu H_2SO_4 0,5 M.

II Etude de l'effet inhibition du Rouge de Méthyle (RM) vis-à-vis de la corrosion d'un acier au carbone (XC38) en milieu H₂SO₄ 0,5M.

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

Nous avons étudié l'influence du rouge de méthyle sur le taux d'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone (XC38) dans H₂SO₄ 0,5M puis nous avons calculé certaines valeurs thermodynamique relatives au processus d'adsorption.

Pour réaliser cette étude, nous avons utilisé les méthodes électrochimiques tel que : la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), le tracé des courbes de polarisation, ainsi que la méthode gravimétrique (mesure des pertes de masse).

II.1 Introduction

La corrosion et l'inhibition de la corrosion de fer et d'alliages de fer, en générale, et de l'acier en particulier, en reçus une grande attention dans différents media [1-5] sans et avec divers types d'inhibiteurs. L'inhibition de corrosion de l'acier au carbone devient d'un tel intérêt de faire parce qu'il est largement applicable dans l'industrie et la vie domestique, de plus il est largement rependu comme matériels de construction dans beaucoup d'industries dues à ses propriétés mécaniques excellents et bas coûts.

Un certains nombres d'études sont récemment apparues dans la littérature sur la matière de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone dans les milieu acides [6-9] par les composées organiques, dont le mode d'action résultent généralement de leur adsorption sur la surface du métal. 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.

La majorité des inhibiteurs acides sont des composés organiques contenant l'azote, le soufre et l'oxygène [10-20]. Le rouge de méthyle à été utiliser comme inhibiteur de corrosion pour l'acier et le fer dans le milieu acide mixte HCl+HNO₃ [21], et l'acier dans H₂SO₄ 1M [22] et d'alliages d'aluminium dans 5% NaCl [23].

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'effet inhibiteur du rouge de méthyle vis-à-vis la corrosion de l'acier au carbone (XC38) dans le milieu H₂SO₄ 0,5M.

II.2 Conditions expérimentales

II.2.1 Matériaux utilisés

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

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

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

II.2.2 Préparations des solutions

La solution corrosive est une solution H_2SO_4 0,5M, obtenue par dilution de l'acide concentré à 98% de marque PROLABO avec de l'eau distillée.

L'inhibiteur est de marque Merck, et présente la formule développée suivante :

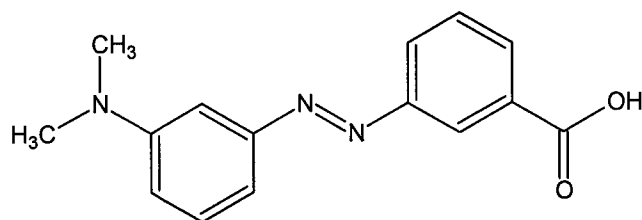


Figure II.1 Structure moléculaire du Rouge de Méthyle

La gamme de concentrations utilisées est de 10^{-4} à $2,5 \cdot 10^{-3}$ M.

Les échantillons d'acier sont polis, avant immersion dans les solutions, par polissage au papiers abrasifs au carbure de silicium jusqu'au grade 1000, puis ils sont rincés à l'eau distillée, dégraissés par l'éthanol et séchés à l'air ambiant avant l'utilisation.

II.2.3 Mesures électrochimiques

Les expériences électrochimiques sont effectuées dans une cellule en pyrex, équipée d'un montage conventionnel à trois électrodes thermostatée à double paroi, l'acier comme électrode de travail (ET), le platine comme électrode auxiliaire et une électrode au calomel 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 mesures sont réalisées avec un montage comprenant l'ensemble potentiostat/galvanostat PGZ 301 associé au logiciel « volta master 4 ». L'électrode de travail, sous forme d'un disque est disposée face à l'électrode auxiliaire, la surface active étant de $0,5 \text{ cm}^2$.

Les mesures d'impédance sont effectuées après 1 h 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 comprise entre 10 kHz et 20 MHz, avec 5 points par décade.

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 $0,5 \text{ mV} \cdot \text{mn}^{-1}$, de -700 à 200 mV. Cependant le mode potentiodynamique avec une vitesse de balayage très petite permet d'être en régime quasi-stationnaire [24-26]. L'intensité de courant est mesuré entre l'électrode de travail et la contre électrode de platine. Avant le tracé des courbes de polarisation, l'électrode de travail est maintenue à son potentiel d'abandon pendant 1 heure.

II.2.4 Mesures gravimétriques

Les essais gravimétriques ont été réalisés dans un bêcher de 150 mL. Un thermostat de marque JULABO permet de maintenir la solution à la température désirée. Le volume de la solution est de 100 mL. Les échantillons sont sous forme de disques de diamètre égal à 17 mm et d'épaisseur de 2 mm, qui sont simplement immergés, dans une position inclinée, dans la solution corrosive. Après deux heures d'immersion dans H_2SO_4 0,5M avec et sans addition de l'inhibiteur à différentes concentrations, l'échantillon est rincé à l'eau distillée, lavé avec l'éthanol, séché et ensuite pesé. Chaque valeur des essais gravimétriques est la moyenne d'au moins deux essais.

II.3 Résultats et discussions

II.3.1 Mesures électrochimiques

II.3.1.1 Spectroscopie d'impédance électrochimique

L'étude de l'action inhibitrice du RM sur la corrosion de l'acier après 1h d'immersion en milieu H_2SO_4 0,5M par spectroscopie d'impédance électrochimique a été mis en évidence à la température 30°C .

La Figure II.2 représente les diagrammes d'impédance de l'interface acier/solution au potentiel de corrosion dans H_2SO_4 0,5M contenant le RM à différentes concentrations.

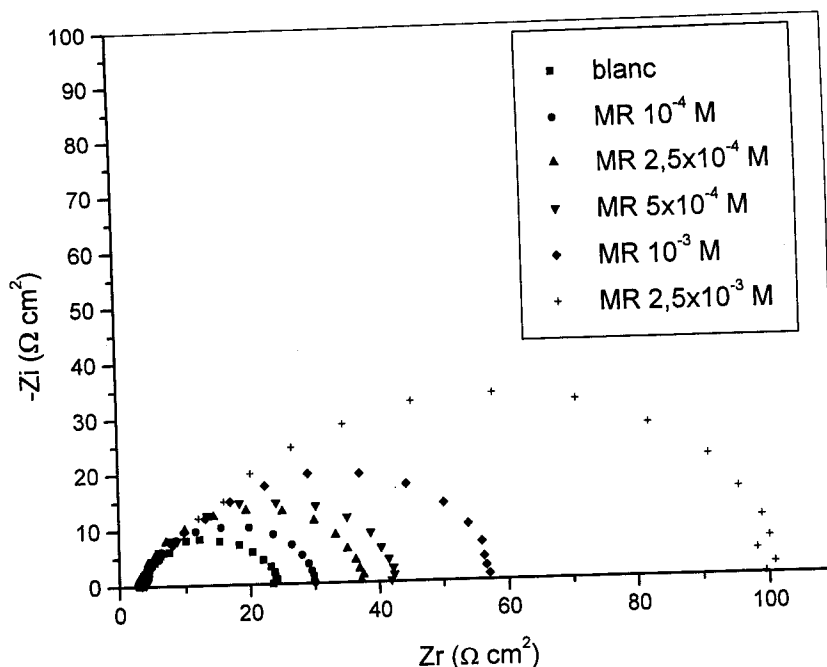


Figure II.2 Effet de la concentration du RM sur les diagrammes de Nyquist de l'acier dans H_2SO_4 0,5 M.

Nous observons que ces diagrammes présentent un seul arc capacitif déprimé, où le centre est écarté par rapport à l'axe des abscisses. La fonction de transfert peut être représentée par une résistance R_1 en série avec une capacité qui est en parallèle avec une autre résistance R_2 :

$$Z(\omega) = R_1 + \left(\frac{1}{R_2} + i\omega C \right)^{-1} \quad (II.1)$$

Cette fonction de transfert est applicable pour les systèmes homogènes qui représente une seule constante de temps. Il est évident que l'on ne puisse pas décrire la dépression observée du demi-cercle capacitif, et il est nécessaire de remplacer le condensateur par un certain élément, qui a la dispersion des fréquences comme le CPE (élément à phase constante). Cet élément est un outil généralisé, qui peut refléter la distribution exponentielle des paramètres de la réaction électrochimique liée au transfert de charge et au transfert de masse, comme le comportement d'impédance provoqué par la structure de la surface [27]. D'autre par, il y a quelques cas où le CPE n'est qu'une approximation formelle du système, ayant la distribution très compliquée de paramètres, et il n'est pas possible de donner une interprétation physique confirmée [28].

L'impédance de cet élément est donnée par la relation suivante [28-30] :

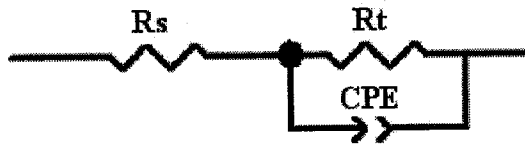
$$Z_{cpe} = Q^{-1} (i\omega)^{-n} \quad (II.2)$$

où Q est une constante réelle indépendante de la fréquence, n est un exposant qui dépend de la fréquence. Pour les valeurs de $n = 1, 0, -1$, CPE est réduit aux éléments classiques des circuits

électriques : respectivement capacité (C), résistance(R) et inductance (L). La valeur $n = 0,5$ correspond à l'impédance de Warburg (W). Les autres valeurs de n décrivent approximativement d'autres types de comportement de distribution des fréquences de C, R, L où de W avec les paramètres distribués.

La dispersion de demi-cercle capacitive est expliquée ainsi par l'hétérogénéité due à la rugosité de la surface, les impuretés ou dislocations [28,31-36], la structure fractal [28, 37,38], l'adsorption de l'inhibiteur et la formation d'un film poreux [34,39-41].

L'interface métal/solution est représentée par le circuit équivalent suivant, où la capacité dans l'équation (II.1) est remplacée par le CPE.



La résistance R_s reflète la résistance de solution et du câble [42], R_t la résistance de transfert de charge. Le CPE a la signification d'une capacité de double couche distribuée par fréquence.

A l'aide du logiciel Zview version (280) est en coordination avec le circuit équivalent représenté au-dessous on a pu ajuster les valeurs appropriées aux diagrammes d'impédance. Le Tableau II.2 regroupe les valeurs des paramètres d'impédance relatives au milieu investi.

Tableau II.2. Paramètres d'impédances relatives à la corrosion de l'acier XC38 dans H_2SO_4 0,5M en présence de différentes concentrations du RM.

Con. / M	H_2SO_4 0,5M	10^{-4}	$2,5 \times 10^{-4}$	5×10^{-4}	10^{-3}	$2,5 \times 10^{-3}$
R_s ($\Omega \cdot cm^2$)	2,91	2,98	2,75	3,80	3,18	3,28
Q ($S^n \Omega^{-1} cm^{-2}$)/ 10^{t4}	12,0	11,60	9,92	7,74	6,32	5,20
n	0,811	0,853	0,831	0,827	0,740	0,709
R_t ($\Omega \cdot cm^2$)	21,67	27,20	35,32	39,26	56,85	103,45

La capacité de la double couche C_{dl} est calculée à partir de Q et R_t en utilisant l'équation [43-45] :

$$C_{dl} = (QRt^{1-n})^{1/n} \quad (II.3)$$

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

$$P(\%) = \left(1 - \frac{R_t}{R_i}\right) \times 100 \quad (II.4)$$

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

Les valeurs relatives à la résistance de transfert de charge R_t , de la capacité de double couche C_{dl} ainsi que l'efficacité inhibitrice sont regroupés dans le tableau II.3 à partir duquel nous pouvons faire les remarques suivantes :

- La valeur de la résistance de transfert de charge augmente avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur tandis que la capacité de la double couche diminue au fur et à mesure que la concentration du RM augmente. 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 ($C_{dl} = \frac{\epsilon\epsilon_0}{d}$)
- L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de l'inhibiteur pour atteindre une valeur maximale de 79,05 % à $2,5 \cdot 10^{-3}$ M.

Tableau II.3 Efficacité inhibitrice et paramètres relatifs aux mesures d'impédance électrochimique de l'acier dans H_2SO_4 0,5M sans et avec ajout du RM.

Conc.RM / M	R_t / $\Omega \text{ cm}^2$	C_{dl} / $\mu\text{F cm}^{-2}$	Efficacité inhibitrice / %
Blanc	21,67	547	-
10^{-4}	27,20	642	20,33
$2,5 \times 10^{-4}$	35,32	501	38,65
5×10^{-4}	39,26	372	44,81
10^{-3}	56,85	196	61,88
$2,5 \times 10^{-3}$	103,45	155	79,05

II.3.1.1.1 Influence du temps d'immersion

La Figure II.3 présente les diagrammes d'impédance électrochimique de l'acier enregistré au potentiel de corrosion, après 0,5, 1, 2 et 4 h d'immersion dans H_2SO_4 0,5 M. Le vieillissement de l'électrode dans la solution se traduit par une diminution de la taille du spectre sans pour autant changer son allure. Ainsi, la surface de l'électrode se détériore progressivement au cours du temps, ce qui provoque une augmentation de la surface active sur laquelle la dissolution se poursuit. La résistance du transfert de charge R_t diminue, et la capacité de la double couche augmente. Les diagrammes d'impédance en présence du RM en utilisant la concentration critique ($2,5 \times 10^{-3}$ M), sont réalisés dans le même intervalle de temps que dans l'acide seul. La Figure II.4 illustre cette dernière étude.

En présence de RM, la taille du spectre d'impédance électrochimique croît très légèrement lorsque le temps passe de 0.5 à 1h, puis diminue pour les plus longue durées .La diminution de la résistance de transfert de charge R_t et l'augmentation de la capacité de la double couche C_{dl} , traduisent la dégradation avec le temps de la couche adsorbée de RM, et donc sa fragilité.

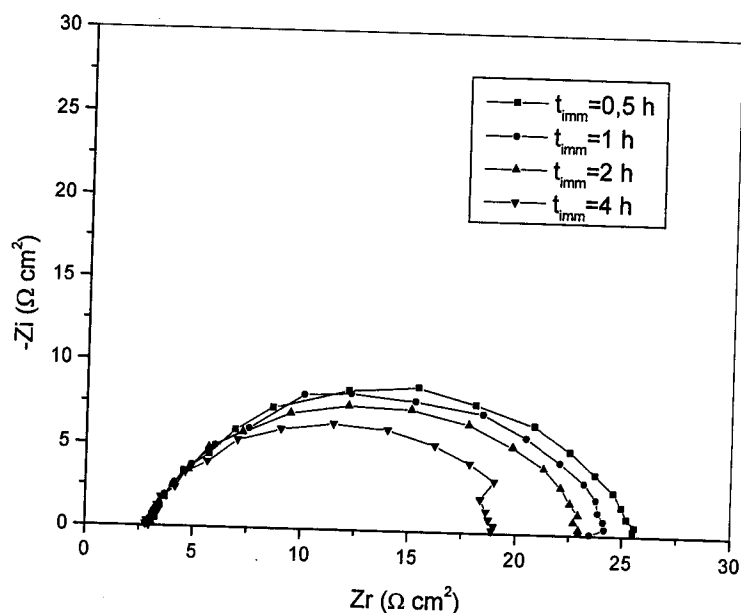


Figure II.3 Influence du temps d'immersion sur les diagrammes de Nyquist de l'acier dans H_2SO_4 0,5M.

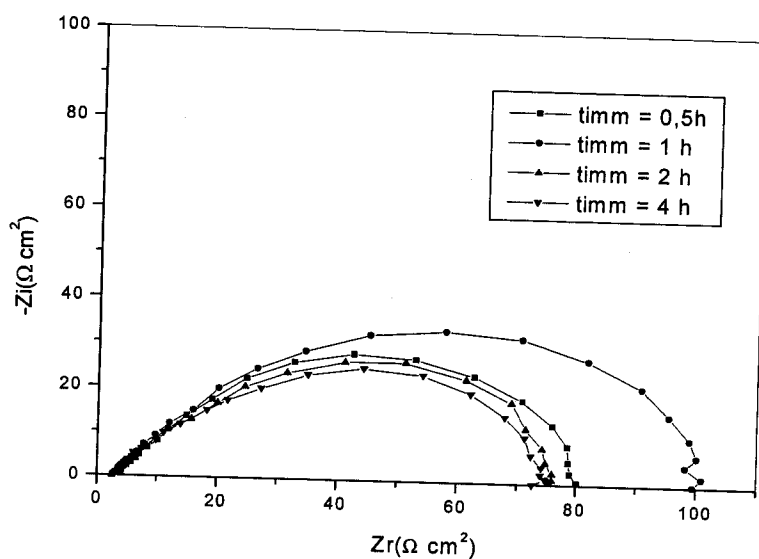


Figure II.4 Influence du temps d'immersion sur les diagrammes de Nyquist de l'acier dans H_2SO_4 0,5 M en présence de RM à $2,5 \times 10^{-3}$ M.

Tableau II.4 Effet du temps d'immersion sur les paramètres d'impédance électrochimiques.

Milieu	Temps d'immersion (h)	R_t ($\Omega \text{ cm}^2$)	C_{dl} ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	P (%)
H_2SO_4 0,5 M	0,5	22,8	452	-
	1	21,6	547	-
	2	20,5	793	-
	4	17,9	1410	-
RM $2,5 \times 10^{-3}$ M	0,5	78,5	237	70,95
	1	103,4	155	79,05
	2	74,6	714	72,52
	4	71,0	817	74,78

II.3.1.1.2 Effet d'une polarisation cathodique

Les diagrammes d'impédance électrochimique de l'acier dans H_2SO_4 0,5 M en absence et en présence du RM ($2,5 \times 10^{-3}$ M) sont réalisés à des potentiels de plus en plus cathodiques, à partir du potentiel de corrosion. Ces digrammes sont représentée sur la Figure II.5 (a et b).

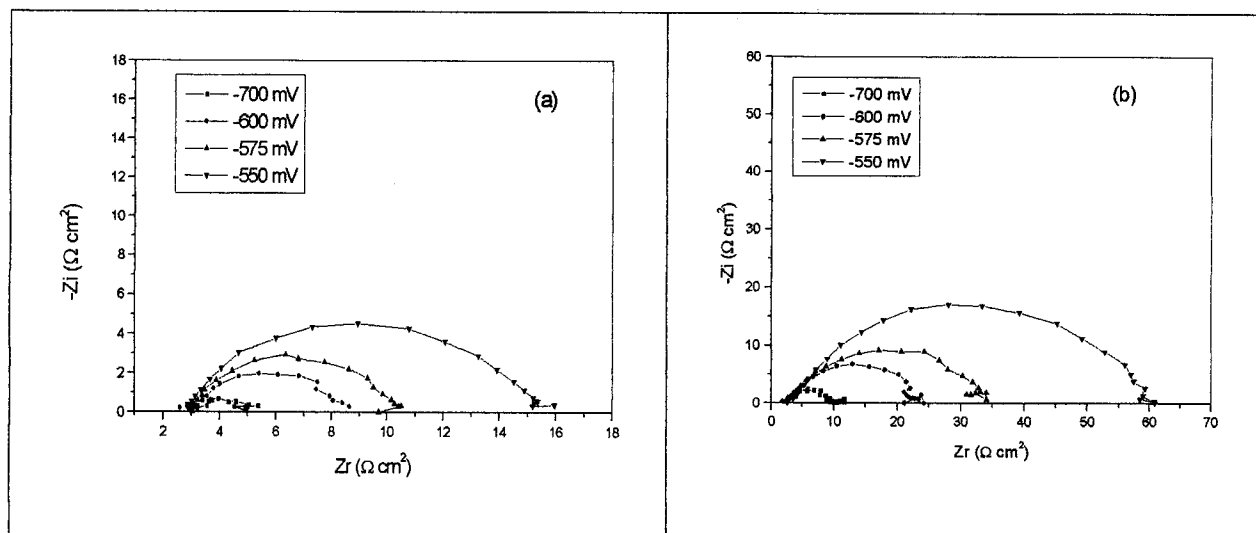


Figure II.5 Digrammes d'impédance électrochimique du l'acier, dans le plan de Nyquist, obtenus dans H_2SO_4 0,5 M (a) et en présence du RM ($2,5 \times 10^{-3}$ M) (b) à différents potentiels cathodiques.

On remarque que l'ajout du RM augmente nettement la dimension du diagramme d'impédance. Les variations de R_t et de C_{dl} , en fonctions du potentiel cathodique, sont représentées sur la Figure II.6. Dans H_2SO_4 0,5 M, l'accroissement rapide de la capacité au fur et à mesure que le potentiel diminue est dû à l'incorporation des protons H^+ dans la double couche, et à leur réduction électrochimique consécutive [46-48]. En présence du RM la diminution de la capacité dans le domaine de potentiels cathodiques montre que les molécules organiques s'adsorbent à la surface de l'électrode et diminuent le nombre de sites actifs utilisés par la réaction de réduction des protons.

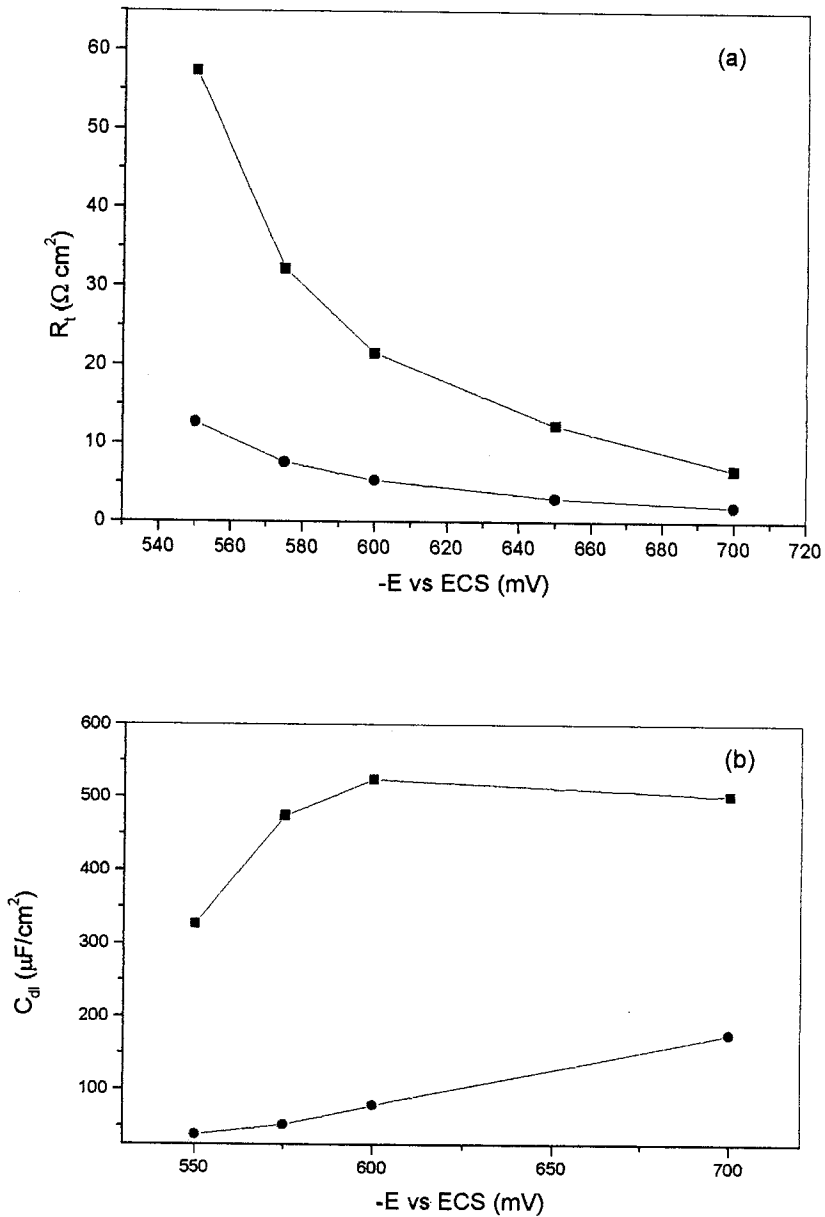


Figure II.6 Variation de la résistance de transfert de charge (a) et de la capacité de la double couche C_{dl} (b) avec le potentiel de polarisation cathodique du l'acier (XC38) dans H_2SO_4 0,5 M en absence et en présence de RM. (■) H_2SO_4 0,5 M, (●) RM $2,5 \cdot 10^{-3}$ M

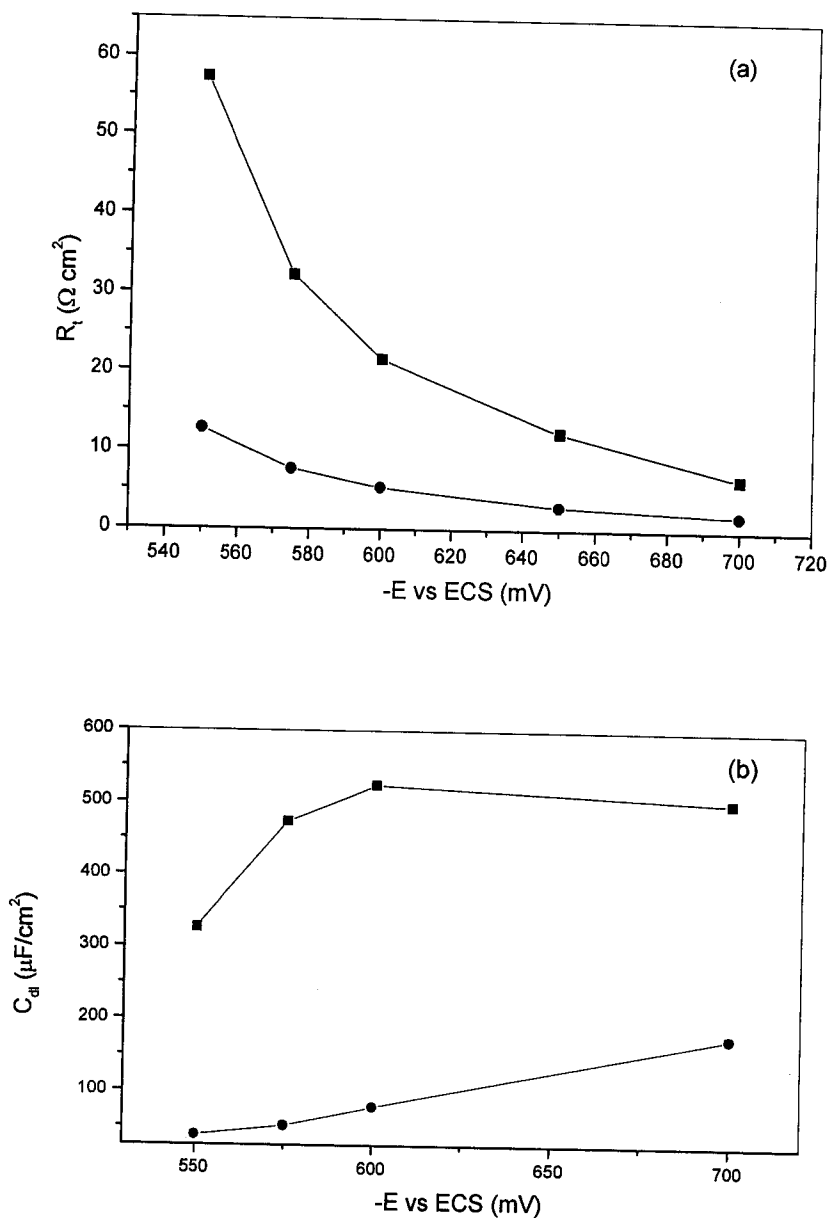


Figure II.6 Variation de la résistance de transfert de charge (a) et de la capacité de la double couche C_{dl} (b) avec le potentiel de polarisation cathodique du l'acier (XC38) dans H_2SO_4 0,5 M en absence et en présence de RM. (■) H_2SO_4 0,5 M, (●) RM $2,5 \cdot 10^{-3}$ M

II.3.1.1.3 Effet d'une polarisation anodique

Pour des potentiels de plus en plus anodiques, les diagrammes d'impédance électrochimique du l'acier dans H_2SO_4 0,5 M seul et en présence du RM, sont enregistré à partir du potentiel de corrosion. Les Figures II.7 et II.8 montre les diagrammes d'impédance du l'acier XC38 polarisé à quatre potentiels anodiques. En présence d'acide seul et au potentiels de -450 et -400 mV [fig.7 (a)], les diagrammes de Nyquist sont constitués d'un seul arc capacitive. Par ailleurs, il est intéressant de souligner la présence de boucles inductives à

basses fréquences pour des potentiels plus anodiques, à savoir -350 et 300 mV, que ce soit en absence ou en présence d'inhibiteur [Fig.II 7(b) et Fig.II 8]. Ces boucles inductives sont attribuées généralement au phénomène de relaxation des intermédiaire adsorbés intervenant dans le processus de dissolution [49-51].

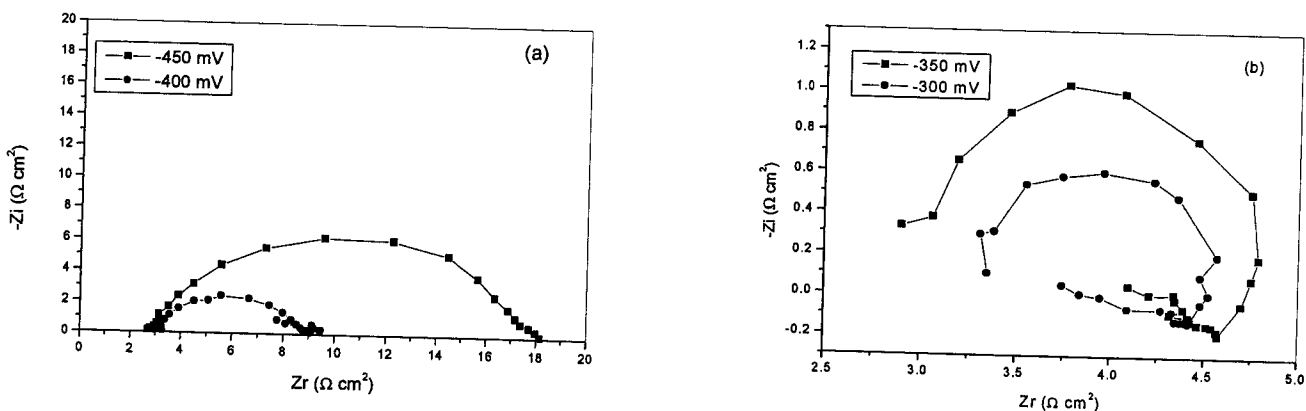


Figure. II 7 Diagrammes d'impédance électrochimique du l'acier XC38, dans le plan de Nyquist , obtenus dans H_2SO_4 0,5 M à différents potentiels anodiques.

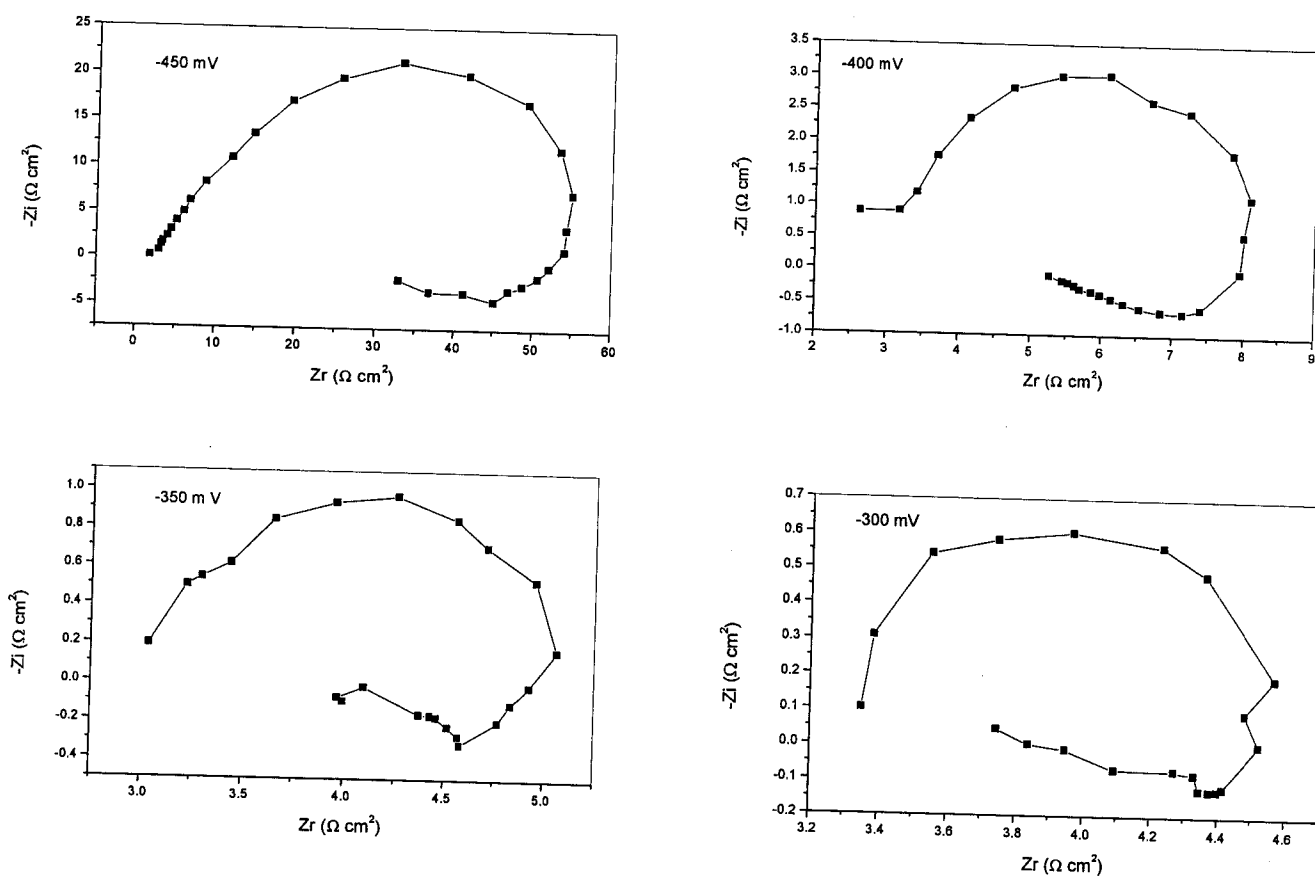
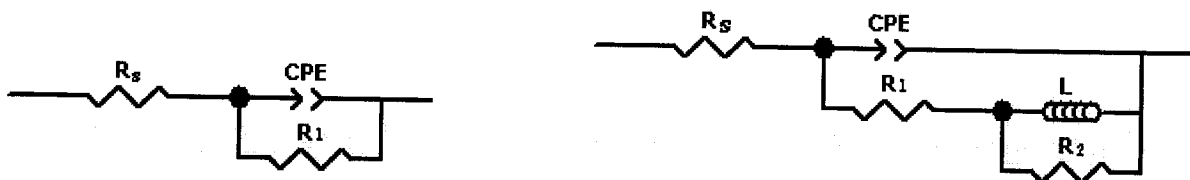


Figure II.8 diagrammes d'impédance électrochimique du l'acier, obtenus dans le milieu H_2SO_4 0,5 M en présence de RM à $2,5 \cdot 10^{-3}$ M, sous polarisation anodique.

Il faut rappeler que pour les spectres d'impédance, il est nécessaire de développer un modèle électrique approprié qui peut être utilisé pour simuler les résultats expérimentaux et d'extraire les paramètres propre caractérisant le processus de corrosion.

Dans cette dernière étude nous avons obtenu deux cas de figures, des diagrammes avec une seul boucle capacitive [Fig II 7 (a)] et d'autres présentant une boucle capacitive suivie d'une boucle inductive [Fig II.7 (b) et Fig II.8]. Ainsi, les circuits équivalents correspondant à ces deux type de diagramme sont donnés par les Figures II.9 (a) et II.9 (b).



(a) : une seul boucle capacitive

(b) : boucle capacitive + boucle inductive

Figure II.9 Circuit équivalent

où pour le circuit(a) R_s représente la résistance de la solution, R_1 la résistance de transfert de charge et CPE l'élément à phase constante. Pour le circuit (b), R_1 représente la résistance de polarisation, L une inductance et R_1+R_2 représente la résistance de transfert de charge (R_t) [52].

Le Tableau II.5 regroupe les différents paramètres d'impédance obtenus lors de la simulation des résultats expérimentaux .

Tableau II.5 Paramètres d'impédance relatifs à l'interface acier/ H_2SO_4 0,5 M polarisé à différents potentiels anodiques.

	Poten. (mV)	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	Q ($S^n \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} / 10^{-4}$)	n	R_1 ($\Omega \text{ cm}^2$)	L (H)	R_2 ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	C_{dl} ($\mu \text{ F cm}^{-2}$)
H_2SO_4 0,5 M	-450	2,8	1,4	0,86	14,97	---	---	---	53,02
	-400	3	1,2	0,81	5,97	---	---	---	23,40
	-350	2,8	4	0,98	1,44	0,024	0,6	2,04	345
	-300	3,2	4,8	0,99	1,06	0,13	0,2	1,08	445
RM $2,510^{-3}$ (M)	-450	2,5	6,4	0,70	37,26	22,28	20,8	58,06	157
	-400	2,4	2	0,82	3,50	0,18	2,26	5,76	49,27
	-350	2,9	3	0,89	1,34	0,026	0,74	2,08	124
	-300	2,3	8,4	0,76	1,27	0,038	0,323	1,59	105

Les variations de R_t et C_{dl} avec le potentiel anodique sont représentées dans la Figure II.9. Dans H_2SO_4 seul, la capacité C_{dl} croît avec le potentiel anodique en raison de l'adsorption des ions SO_4^{2-} qui activent le processus de dissolution [46-48]. Dans une grande partie de ce domaine de potentiel, la présence de RM dans la solution diminue les valeurs de C_{dl} . Il y aurait une compétition d'adsorption entre les ions SO_4^{2-} , d'une part, et les espèces organiques, d'autre part, ces dernières s'adsorbant préférentiellement [52]. Toutefois, il est intéressant de noter que pour les potentiels très anodique, R_t reste pratiquement constante, montrant ainsi un phénomène de désorption.

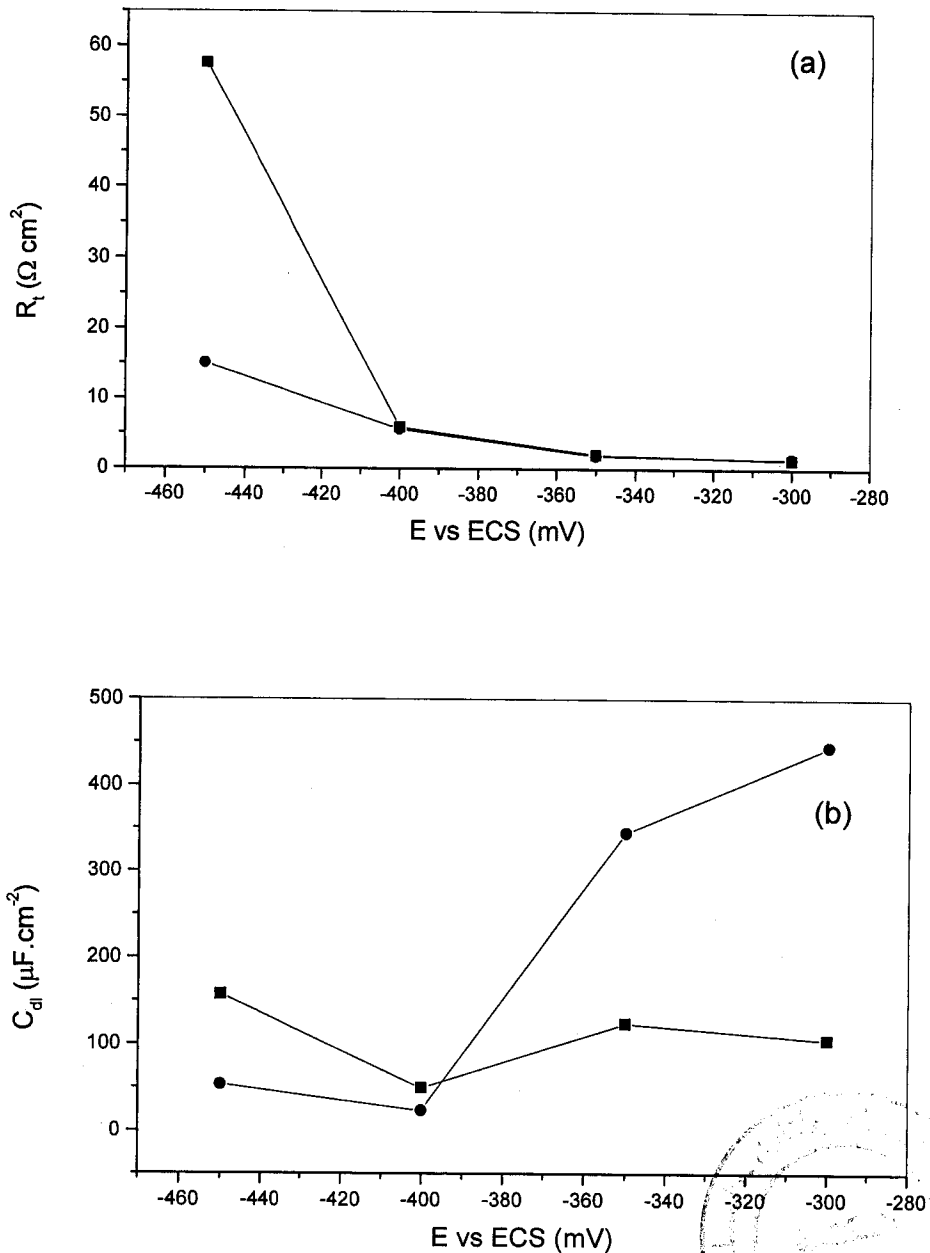


Figure II 10. Variation de la résistance de transfert de charge R_t (a) et de la capacité de la double couche C_{dl} (b) avec le potentiel de polarisation anodique du l'acier dans H_2SO_4 0,5 M en absence et en présence de RM $2,5 \cdot 10^{-3} M + H_2SO_4$ (●).

II.3.1.2 Courbes de polarisation

Les courbes de polarisations cathodiques et anodiques de l'acier dans H_2SO_4 0,5M à $30^\circ C$ et à différentes concentrations en RM sont représentées sur la Figure II.11.

Le Tableau II.6 rassemble les valeurs associées aux paramètres électrochimiques déterminées à partir de ces courbes ainsi que l'efficacité inhibitrice de corrosion définie comme :

$$P(\%) = \left(1 - \frac{i'_{corr}}{i_{corr}}\right) \times 100 \quad (II.5)$$

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.

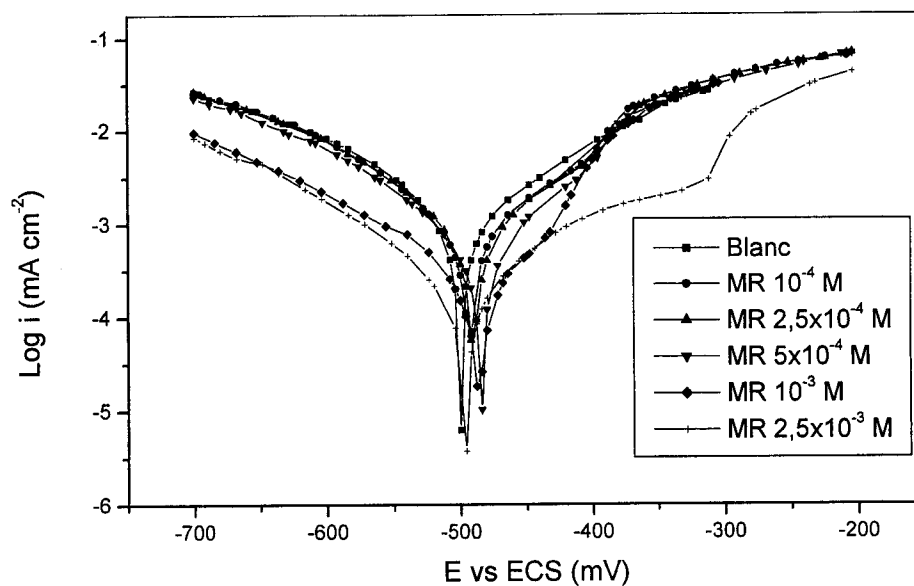
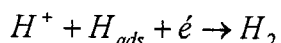
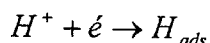


Figure II.11 Courbes de polarisation de l'acier dans H_2SO_4 0,5M sans et avec addition de RM à différentes concentrations à $30^\circ C$.

Tableau II.6 Paramètres électrochimiques de l'acier dans H_2SO_4 0,5 M sans et avec addition de RM à différentes concentrations à $30^\circ C$.

Conc. / M	E_{corr} vs ECS / mV	i_{corr} / mA cm ⁻²	b_c /mV dec ⁻¹	Pi_{corr} / %
Blank	-498	1,96	158	-
10^{-4}	-491	1,39	136	29,08
$2,5 \times 10^{-4}$	-491	0,99	123	49,50
5×10^{-4}	-483	0,70	117	64,28
10^{-3}	-489	0,47	132	76,02
$2,5 \times 10^{-3}$	-486	0,31	133	84,18

pouvons avancer que la réaction de dégagement d'hydrogène sur l'acier se fait selon le mécanisme de Volmer-Heyrovsky :



- L'addition du RM 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 RM en milieu H_2SO_4 0,5 M se traduit également par une diminution des densités de courant anodique. De plus, nous constatons d'après la Figure II.11 et pour les hautes concentrations du RM, 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 appliquée avec une pente ba_1 . Lorsqu'un potentiel E_u est dépassé (valeur comprise entre -450 et -300mV/ECS), la densité de courant anodique croît rapidement et l'acier se dissout avec une pente égale à ba_2 , dans la région des surtensions élevées. Ce comportement a été largement documenté dans le cas du fer dans les solutions de HCl [50,53-55]. La croissance rapide du courant anodique, après le potentiel E_u , et attribuée à la désorption des molécules du RM adsorbées à la surface du métal. Ceci indique clairement que le mode d'inhibition du RM 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 adsorbée à la surface d'électrode [56]. Notons dans ce contexte que le potentiel E_u qui est définie comme étant le potentiel de désorption est symbolisé par E_1 dans l'article de Bartos et Hackerman [50] et par E_d dans les travaux de Bentiss et al [57].
- L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration et atteint une valeur de 84,18 % à $2,5 \cdot 10^{-3}$ M.

II.3.2 Mesures gravimétriques

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

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 :

II.3.2 Mesures gravimétriques

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

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 :

$$W = \Delta m / t S \quad (\text{II.6})$$

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

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

$$P(\%) = \frac{W_0 - W_{inh}}{W_0} \times 100 \quad (\text{II.7})$$

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

Le Tableau II.7 résume les valeurs de l'efficacité inhibitrice obtenues par gravimétrie à différentes concentrations en Rouge de Méthyle dans H_2SO_4 0,5 M. Nous remarquons, d'après ce tableau, que le R.M inhibe la corrosion de l'acier dans le milieu considéré et que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur pour atteindre une valeur maximal égale à 71,47% à $2,5 \times 10^{-3}\text{M}$.

Tableau. II.7 Valeurs de l'efficacité inhibitrice de RM à différentes concentrations dans H_2SO_4 0,5 M obtenus par gravimétrie à 30°C .

Conc. / M	$V_{\text{corr}} / (\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1})$	P / %
H_2SO_4 0,5 M	1,0405	-----
10^{-4}	0,843	18,94
$2,5 \times 10^{-4}$	0,796	23,51
5×10^{-4}	0,617	40,66
10^{-3}	0,456	56,17
$2,5 \times 10^{-3}$	0,297	71,47

II.3.3 Isotherme d'adsorption

L'adsorption des composés organiques à la surface du métal peut être décrite par deux principaux types d'interaction : L'adsorption physique et la chimisorption. Ces derniers sont influencés par la nature de la charge du métal, le type d'électrolyte et la structure chimique de l'inhibiteur. 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 noyau aromatiques. Le 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 RM agit par simple bocage des sites actifs. Ainsi, la vitesse de corrosion apparente de l'acier inhibée 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 évaluée par les mesures gravimétriques en utilisons l'équations :

$$\theta = 1 - \frac{W_{inh}}{W_0} \quad (II.8)$$

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

$$\theta = \frac{K.C}{K.C + 1} \quad (II.9)$$

où K désigne le coefficient d'adsorption ou la constante d'équilibre du processus d'adsorption et C la concentration de l'inhibiteur. Le réarrangement de cette équation donne :

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C \quad (II.10)$$

La Figure II.12 montre que la variation du rapport $\frac{C}{\theta}$ en fonction de la concentration en inhibiteur C, en utilisant les mesures gravimétriques, est linéaire. Ceci indique que l'adsorption du RM sur la surface de l'acier en milieu H_2SO_4 0,5M suit l'isotherme de Langmuir. La déviation de la valeur de la pente de la droite par rapport à l'unité est attribuée à l'existence des interactions entre les espèces adsorbées sur la surface du métal qui ne sont

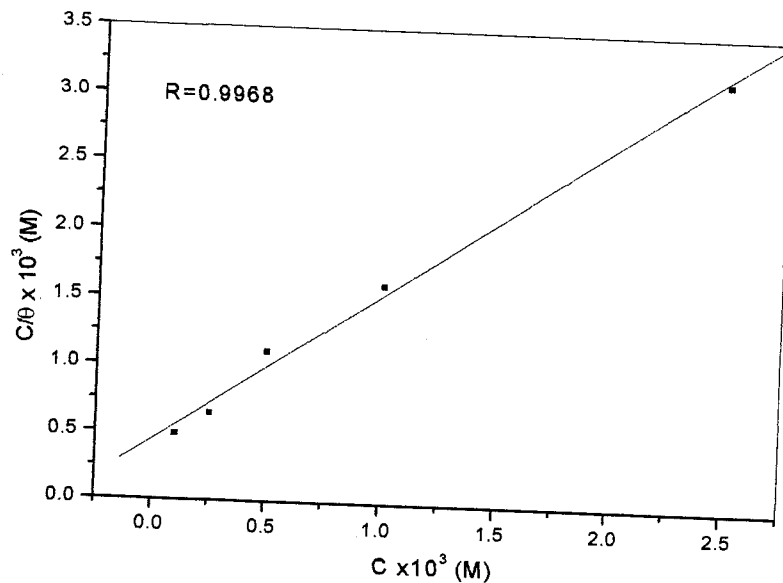


Figure II.12 Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans H_2SO_4 0,5 M à différentes concentrations en RM obtenue par gravimétrie.

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. Ces interactions peuvent être répulsives ou attractives.

La valeur du coefficient d'adsorption obtenue en extrapolant la droite à l'axe $\frac{C}{\theta}$ (mesure gravimétrique) est $K = 2.2 \cdot 10^3 \text{ L / mole}$.

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

$$K = \frac{1}{55,5} \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{ads}}}{RT}\right) \quad (\text{II.11})$$

La valeur trouvée est égale à $-29,5 \text{ kJ / mole}$.

Généralement, pour ΔG_{ads} supérieure à -20 kJ.mole^{-1} , cette énergie correspond aux interactions entre les molécules chargées et les charges du métal (physisorption). En revanche, lorsque ΔG_{ads} est inférieur à 40 kJ.mole^{-1} , elle correspond à un transfert de charge entre les molécules d'inhibiteur et la surface du métal en formant des liaisons covalents ou coordination [58-62].

Dans notre cas, la valeur de ΔG_{ads} trouvée pour le RM laisse supposer que ce dernier est physisorbé sur la surface de l'acier.

Dans notre cas, la valeur de ΔG_{ads} trouvée pour le RM laisse supposer que ce dernier est physisorbé sur la surface de l'acier.

En effet, la formation des espèces cationiques dans les solutions acides facilite l'adsorption du composé sur la surface en métal par des interactions électrostatiques entre les molécules organiques et la surface en métal.

II.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 [63]. Elle peut également inverser l'action de plusieurs facteurs par exemple, une élévation de la température fait augmenter la vitesse de diffusion et uniformiser les surfaces, empêche l'apparition des zones cathodiques et anodiques bien distinctes.

Dans l'objectif d'examiner l'influence de ce paramètre sur l'efficacité inhibitrice du RM, nous avons réalisé, dans l'intervalle de température allant de 25 à 50°C, des mesures gravimétriques de l'acier dans H_2SO_4 0,5 M sans et avec addition de l'inhibiteur à une concentration de $2,5 \times 10^{-3}$ M pendant 1h d'immersion. Les valeurs des vitesses de corrosion de l'acier dans H_2SO_4 0,5 M sans et avec ajout de l'inhibition ainsi que l'efficacité inhibitrice sont données dans le Tableau II.8.

Tableau II.8 Valeurs des vitesses de corrosion et l'efficacité inhibitrice de RM en fonction de la température.

T(K)	Vitesse de corrosion ($\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$)		P/ (%)
	H_2SO_4 0,5 M	MR($2,5 \times 10^{-3}$ M)	
303	0,723	0,342	52,69
313	1,063	0,544	48,77
323	1,868	1,243	33,45

En analysant ce tableau nous remarquons que l'efficacité inhibitrice diminue avec la température dans l'intervalle de 30-50°C, ce qui confirme la nature physique de l'adsorption. La dépendance de la vitesse de corrosion (W) avec la température est exprimée par l'équation d'Arrhenius :

$$W = K \exp(-E_a/RT) \quad (\text{II.12})$$

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

Les valeurs des pentes des droites obtenues nous ont permis de calculer les différentes énergies d'activations apparente E_a en utilisant la forme logarithmique de l'équation d'Arrhenius :

$$\log W = -\frac{E_a}{2,303.RT} + const \quad (II.13)$$

Les valeurs de E_a trouvées pour l'acide seul et le mélange acide+RM sont respectivement 42.04 et 58.18 KJ/mole .De ces valeurs on constate que la présence de l'inhibiteur cause une augmentation de l'énergie d'activation. Ce phénomène est rapporté comme étant une caractéristique d'un phénomène de physisorption de l'inhibiteur à la surface du métal.

Nous remarquons par ailleurs que l'efficacité inhibitrice diminue avec la température. Ce phénomène peut être expliqué par une désorption du film inhibiteur [66].

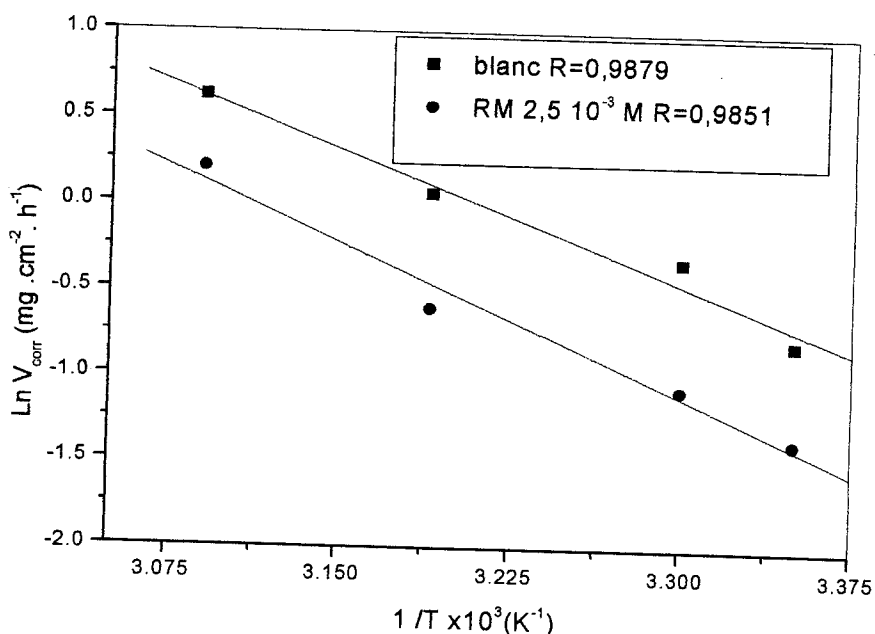


Figure II.13 droites d'Arrhenius sans et avec addition de RM à $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$
(mesure gravimétrique).

Rappelons aussi que, Szauer, Brandt et Foroulis [65,66] considèrent que la basse énergie d'activation du processus de corrosion en présence de l'inhibition en comparaison avec celle en son absence est attribuée à la chimisorption contrairement à l'adsorption physique qui est généralement accompagnée par une augmentation de E_a en présence des inhibiteurs.

Il est intéressant de noter dans ce contexte que Radovici [67] a classé les inhibiteurs, selon l'effet de la température, en trois groupes :

Il est intéressant de noter dans ce contexte que Radovici [67] 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 exempté 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 diminue en présence des inhibiteurs de ce type. Ceci témoigne, de l'existence d'un type d'adsorption spécifique des inhibiteurs.

Conclusion

L'étude électrochimique et gravimétrique de l'inhibition de l'acier XC38 en milieu H_2SO_4 0.5 M par le RM a été réalisée. Les conclusions suivantes peuvent être tirées :

- L'efficacité inhibitrice du RM augmente avec l'augmentation de la concentration pour atteindre une valeur de 79,05% à $2,5 \cdot 10^{-3}$ M (mesure d'impédance).
- L'analyse des courbes de polarisation montre que le RM a une action mixte.
- L'inhibiteur s'adsorbe à la surface de l'acier selon l'isotherme de Langmuir.
- La température a un effet négatif sur l'efficacité inhibitrice.
- Les diagrammes d'impédance électrochimique de l'interface métal/solution ont été déterminés en l'absence et en présence du RM, l'analyse de ces diagrammes confirme que l'adsorption des molécules organiques sur la surface du métal conduit à la formation d'une couche protectrice qui entraîne l'augmentation de la résistance de transfert de charge R_t et la diminution de la capacité de la double couche C_{dl} .
- En présence du RM les performances inhibitrices de la couche adsorbée ont plutôt tendance à diminuer avec le temps de séjour de l'électrode dans la solution.
- L'évolution de R_t et de C_{dl} en fonction du potentiel montre que le nombre de sites actifs sur lesquels a lieu la réaction de dégagement de l'hydrogène dans le domaine de potentiel cathodique où celle de dissolution du métal dans le domaine de potentiel anodique est diminué par l'adsorption du composé étudié.
- Les valeurs de l'efficacité inhibitrices estimées par les méthodes gravimétriques et électrochimique sont en assez bon accord.

Références

- [1] F.Bentiss, M.Traisnel, M.Lagrenée, *J. Appl. Electrochem.*, 31(2001)41.
- [2] W.Huilong, Z.Jiashen et L.Jig, *Anti-corrosion Methods and Materials*, 49(2002)127.
- [3] M.T.Saeed, S.A.Ali et S.U.Rahman, *Anti-corrosion Methods and Materials*, 50(2003)201.
- [4] L.Larabi, Y.Harek, *Portugaliae Electrochim. Acta*, 22 (2004) 227.
- [5] O.Benali, L. Larabi, B.Tabti et Y.Harek, *Anti-corrosion Methods and Materials*, 52 (2005) 280.
- [6] M.Sahin et S.Bilgic, *Anti-corrosion Methods and Materials*, 50(2003)34.
- [7] M.M.Osman et M.Nshadly, *Mater. Chem. Phys.*, 77(2003)221.
- [8] A.S.Fouda, H.A.Mostafa, F.El-Taib et G.Y.Elewady, *Corros. Sci.*, 47(2004)1988
- [9] J.Cruz, T.Pandiyan et E.Garcia-Ochoa, *J. Electroanal. Chem.*, 583(2003)8.
- [10] A.Elsayed, *J. Appl. Electrochem.*, 27(1992)193.
- [11] M.Sukes, *Br. Corros. J.*, 25(1990)175.
- [12] M.Ajmal, A.S.Mideen et M.A.Quraishi, *Corros. Sci.*, 36(1994)79.
- [13] G.K.Gomma et M.H.Wahdan, *Bull. Chem. Jpn*, 67(1994)2621.
- [14] F.Bentiss, M.Traisnel, M.Lagrenée, *Corros. Sci.*, 42(2000)127.
- [15] A.S.Fouda, M.Gouda et S.I.Abd ELRahman, *Bull. Korean. Chem. Soc.*, 21(2000)1085.
- [16] X.L.chen, H.Y.Ma, S.H.Chen, R.Yu, X.Chen, Z.M.Yao, *Corros. Sci.*, 41(1999)321.
- [17] M.Ajmal, J.Rawat et M.A.Quraishi, *Br. Corros. J.*, 34(1999)220.
- [18] M.A.Quraishi, M.A.Wajid Khan, M.Ajmal, S.Muralidharan, S.VenKataKrishma Iyer, *Br. Corros. J.*, 32(1997)72.
- [19] R.Agrawal, T.K.G.Nambodhiri, *Corros. Sci.*, 30(1990)37.
- [20] S.Kertit, B.Hammouti, *Appl. Surf. Sci.*, 93(1996)59.
- [21] P.B.Tandel, B.N.Ozu, *J. Electrochem. Soc. Ind.*, 1(2002)105.
- [22] R.S.Chandhary, S.Sharma, *Corrosion and its Control, Proceeding of International Conference on Corrosion, Mumbai, Dec.3-6-1997(1998), Meeting Date 1997.2, 1032-1036, Publisher: Elsevier, Amsterdam, Netterland.*
- [23] F.Tribonod et C.Friaud, *Corros.Sci.*, 18(1978)139.
- [24] W.Neil et C.Garrard, *Corros.Sci.*, 36(1994)837.
- [25] W.M.Carrol et C.B.Berslin, *Corros.Sci.*, 33(1992)1161.

- [26] C.B.Breslin, L.P.Friery et W.M.Carrol, *Corros. Sci.*, 36(1944)85.
- [27] A.Popova et M.Christov, *Corros.Sci.*, 48(2006)3208.
- [28] Z.B.stoynov, B.M.Grafov, B.Savova-Stoynova et V.V.Elkin, *Electrochemical Impedance*, Nauka, Moscow, 1991.
- [29] Z.Stoynov, *Electrochim. Acta*, 35(1990)1493.
- [30] J.R.MacDonald, *J.Electroanal. Chem. Soc.*, 233(1987)233.
- [31] F.B.Growcock, R.J.Jasinski, *J.Electrochem. Soc.*, 136(1989) 2310.
- [32] G.Reinhard, U.Rammelt, In *Proceeding of 6th European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Ferrara, 1985, p183.
- [33] P.Li, J.Y.Lin, K.L.Tan, j.Y.Lee, *Electrochim. Acta*, 42(1997)605.
- [34] D.Alopez, S.N.Sinson, S.R.de Sanchez, *Electrochim. Acta*, 48(2003)845 .
- [35] U.R .Rammler, G.Reinhard, *Corros. Sci.*, 27(1987)373.
- [36] J.Pang, A.Briceno, S.Chander, *J.Electrochem. Soc.*, 137(1990)3447.
- [37] W.H.Mulder, J.H.Sluyters, *Electrochim. Acta*, 33(1988)303.
- [38] A.H.Mehaute, G.Grepy, *Solide State Ion*, 910(1983)17.
- [39] A.A.Hermas, M.S.Morad, M.H.Wahdan, *J.Appl.Electrochem*, 34(2004)95.
- [40] A.Popova, S.Raicheva, E.Sokolova, M.Christov, *Langmuir*, 12(1996)1083.
- [41] G.Schmit, *Int. Course Corros. Inhib.*, 5(1988)1.
- [42] F.Bentiss, M.Lagreneee, M.Traisnel, J.C.Hornez, *Corros. Sci.*, 41(1999)789.
- [43] S.Martinez, M.Metikoš-Huković, *J.Appl.Electrochem.* 33.(2003)1137.
- [44] X.Wu, H.Ma, S .Chen, Z.Xu, A.Sui, *J .Electrochem. Soc.*, 146(1999)1847.
- [45] H.Ma, X.Cheng, G.Li, S.Chen, Z.Quan, S.Zhao, L.Niu, *Corros. Sci.*, 42(2000)1669.
- [46] W.L.Lorenz, *Corros. Sci.*, 5(1965)121.
- [47] E.J.Kelly, *J.Electrochem. Soc.*, 112(1965)124.
- [48] M.M.Cleizer, N.P.Zhuk, A.A.Mal'tseva, *Zushchita. Metallov*, 7(1971)736
Translation.
- [49] O.E.Barcia et O.R.Mattos, *Electrochim. Acta*, 35(1990)1601.
- [50] M.Bartos et N.Hakerman, *J.Electrochem. Soc.*, 139(1992)3428.
- [51] D.R.Macforlane et S.I.Smedley, *J.Electrochem. Soc.*, 133(1986)2240.
- [52] K.Benchakroun, F.Dalard, J.J.Rameau et A.ElGhazali, *New J. Chem.*, 26(2002)946.
- [53] H.C.Kuo, K.J.Noka, *J.Electrochem.Soc.*, 125(1988)853.
- [54] D.R.Mc Farlane, S.I.Smedley, *J.Electrochem. Soc.* 133(1986)2240.
- [55] Y.Freng, K.S.Siow, W.K.Teo, A.K.Hseich, *Corros. Sci.*, 41(1999)829.
- [56] W.J.Lorenz, F.Mansfeld, *Corros. Sci.*, 31(1986)461.

- [57] F.Bentiss, M.Bovanis, B.Meryari, M.Traisnel et M.Lagrenée, *J.Appl.Electrochem.*, 32(202)671.
- [58] E.Kamis, F.Belluci, R.M.Latanision et E.S.H.ElAshry, *Corros. Sci.*, 47(1991)677.
- [59] F.Donahue et K.Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, 112(1965)886.
- [60] M.Metikos-hukovic, R.Babic, Z.Grubic et J.Brinic, *J.Appl.Electrochem.*, 26(1996)443.
- [61] R.G.Nazzo, F.A.Duska et D.L.Allara, *J. Am. Chem. Soc.*, 109(1987)2358.
- [62] R.G.Nazzo, R.R.Zegarsky et L.H.Dubois, *J. Am. Chem. Soc.*, 109(1987)733.
- [63] J.Crousier, C. Antoinine, Y.Massiani et J.P.Crousier, *Materials Chemistry*, 7(1982)587.
- [64] A.Popova, E.Sokolova, S.Raicheva et M.Christov, *Corros.Sci.*, 45(2003)33.
- [65] T.Szauer, A.Brandt, *Electrochim. Acta.*, 26(1981)1209.
- [66] Z.A.Foroulis, *Proceeding of 7th European Corrosion Inhibitors, Ferrara, 1990*, p144.
- [67] O.Radovici, *Proceeding of the 2nd European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ferrara, 1965*, p178.

Chapitre III

III Etude de l'effet des ions I^- sur l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone (XC38) en milieu H_2SO_4 0,5 M.

III Etude de l'effet des ions Γ sur l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone (XC38) en milieu H_2SO_4 0,5 M.

III.1 Introduction

L'étude de l'inhibition de la corrosion des métaux et d'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.

L'inhibition de la corrosion dans les milieux corrosifs peut être améliorée par la présence de plusieurs inhibiteurs. Cet effet est nommé effet de synergie. L'utilisation des halogénures a été reconnue pour la première fois par Walpert [1] en 1930, qui a montré que l'addition de HCl diminue la vitesse de corrosion de l'acier dans H_2SO_4 . Par suite, plusieurs auteurs [2-6] ont étudié ce phénomène.

Afin d'apporter notre contribution dans ce domaine et par la même améliorer l'efficacité inhibitrice du RM, nous avons ajouté à la solution des ions Γ connus par leur forte adsorption à la surface du métal.

C'est ainsi que dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'effet des ions iodure sur la corrosion de l'acier (XC38) dans H_2SO_4 0,5 M en présence du RM. Des mesures électrochimiques et gravimétriques ont été effectuées pour réaliser cette étude.

III.2 Conditions expérimentales

Le KI utilisé dans cette étude est de marque JOHNSON MATTHEY.

La solution corrosive est une solution de H_2SO_4 0,5 M, obtenue par dilution de l'acide concentré à 98% de marque PROLABO avec de l'eau distillée.

Le matériau utilisé est un acier au carbone de composition : 0,30-0,35 % C, 0,15-0,35 % Si, 0,035 % S, 0,05-0,1 Mn, 0,035 P et Fe balance. Les échantillons d'acier sont préparés, avant immersion dans les solutions, par polissage au papier abrasif de granulation décroissante allant jusqu'à 1000, puis ils sont rincés à l'eau distillée, dégraissés par l'éthanol et séchés à l'air ambiant.

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 « voltmaster 4 ». Les courbes intensité-potentiel sont obtenues en mode potentiodynamique avec une vitesse de balayage de $0,5 \text{ mV mn}^{-1}$. Rappelons que cette vitesse nous permet de nous placer dans des conditions quasi-stationnaires et d'avoir une bonne reproductibilité des résultats [7]. Avant le tracé des courbes, l'électrode de travail est maintenue à son potentiel d'abandon pendant 1h.

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

Les mesures d'impédance sont effectuées à 30°C après 1h d'immersion en milieu acide, l'amplitude de la tension sinusoïdale appliquée au potentiel d'abandon est de 10mV crête à crête à des fréquences comprises entre 10 KHz et 20mHz, avec 5 points par décade.

Pour tous les essais réalisés, nous avons utilisé une cellule à trois électrodes, thermostatée à double parois. L'électrode auxiliaire est une électrode de platine, L'électrode de référence est une électrode au calomel saturé (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 de 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 des béccher de 150 mL. Le volume de la solution est de 100 mL. La température est fixée à $30^\circ \pm 0,1^\circ\text{C}$ grâce à un bain thermostaté à circulation d'eau de marque JULABO. Les échantillons sont de géométrie circulaire et de surface égale à 5 cm^2 . Le temps d'immersion est d'une heure.

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

Mesures d'impédance électrochimique :

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

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

Mesures gravimétriques :

$$P(\%) = \left(1 - \frac{W_{inh}}{W_0}\right) \times 100 \quad (\text{III.2})$$

où W_0 est W_{inh} sont respectivement la vitesse de corrosion de l'acier en milieu H_2SO_4 0,5M sans et avec ajout de l'inhibiteur.

Courbes de polarisation :

$$P(\%) = \left(1 - \frac{i_{corr}}{i_{corr}'}\right) \times 100 \quad (\text{III.3})$$

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.

III.3 Résultats et discussion

III.3.1 Influence de la concentration de KI

Des mesures de la résistance de polarisation R_p en fonction de la concentration de KI en présence du RM à concentration constante égale à $2,5 \cdot 10^{-3}$ M a été réalisé. La Figure III.1 représente cette variation.

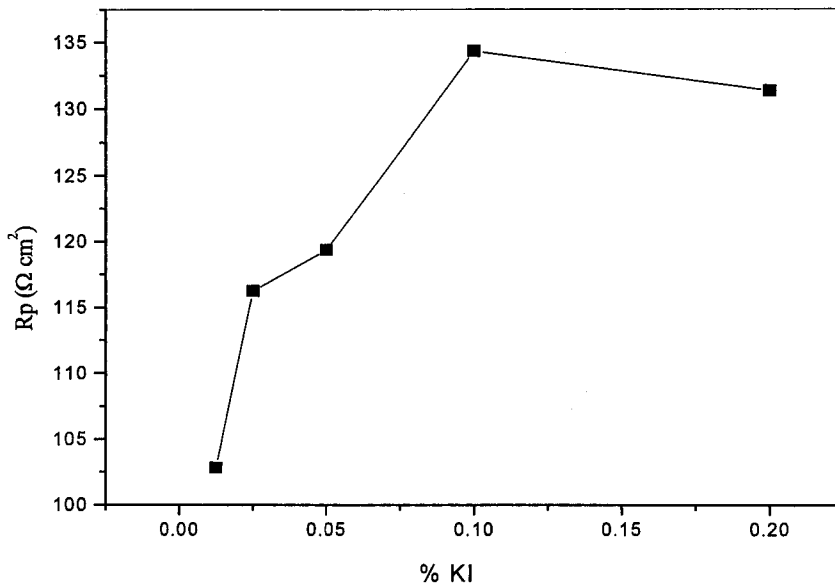


Figure III.1 Evolution de la résistance de polarisation en fonction de la teneur en KI.

Nous remarquons que le maximum de R_p a été obtenu pour une concentration de KI égale à 0,1%. Des concentrations inférieures ou supérieures à celle-ci donnent un effet de synergie plus faible.

III.3.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique

La Figure III.2 représente les diagrammes de Nyquist de l'acier dans H_2SO_4 0,5 M en absence et en présence du RM à différentes concentrations et de KI 0,1%.

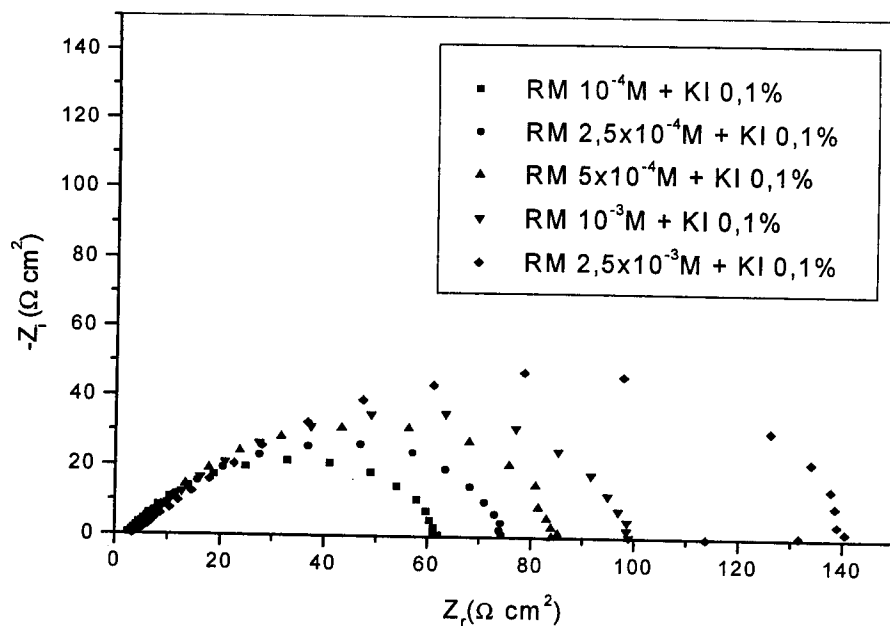


Figure III.2 Diagrammes de Nyquist l'acier en milieu H_2SO_4 0,5 M en présence de RM à différentes concentrations et de KI 0,1 %.

En présence du mélange (RM+KI) la taille du diagramme augmente continuellement avec l'augmentation de la concentration, et l'allure de la boucle capacitive principale reste inchangée. Par contre, un examen intensif de la partie haute fréquence de ces diagrammes, montre l'apparition d'un arc capacitif supplémentaire (boucle HF). Ceci suggère que cette nouvelle boucle HF peut être attribué à la présence d'un film, formé par le mélange (RM+KI) à la surface du métal ; alors que la boucle principale, représente le processus faradique de transfert de charge qui se produit sur les sites du métal où le film protecteur fait défaut [8,9].

Usuellement l'interface métal/solution dans ce genre de processus présente un diagramme de Nyquist comme le montre la Figure III.3(a) qui est équivalent au circuit électrique présenté par la Figure III.3(b), utilisé par un nombre de chercheurs pour le revêtement métallique [10,11] :

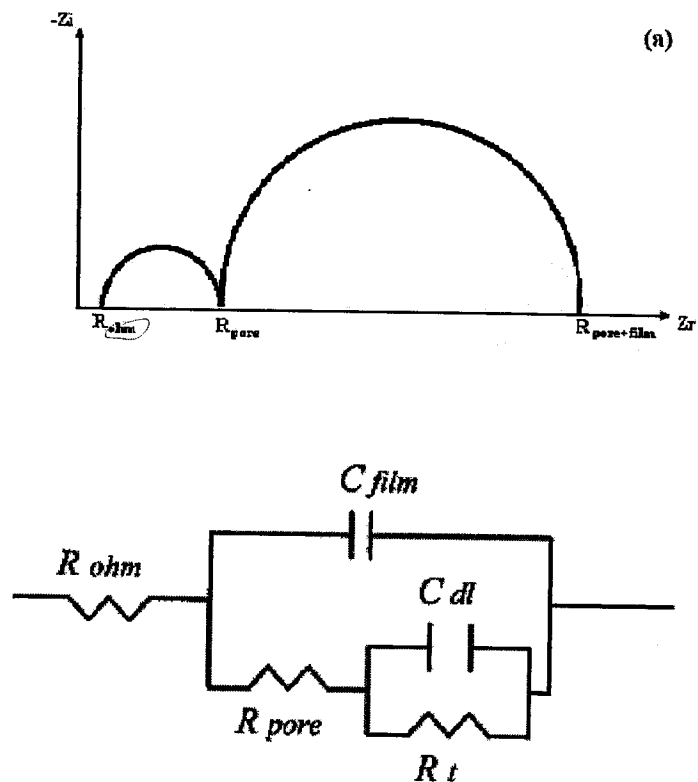


Figure III.3 (a) Diagramme de Nyquist d'une électrode recouvert d'un film poreux (b) Circuit électrique équivalent de l'électrode avec : R_{ohm} représente la résistance de la solution, R_{pore} la résistance propre au film formé, C_{film} la capacité du film, R_t la résistance de transfert de charge et C_{dl} la capacité de double couche .

Cependant, le diagramme de Nyquist présentera deux demi-cercles distincts si le critère suivant est vérifié [12] : $0,2 \leq (R_t/R_{film}) \leq 5$; où R_t est la résistance de transfert de charge ; R_{film} la résistance de film formé. Si cette relation n'est pas vérifiée, les deux demi-cercles seront fusionnés l'un dans l'autre, ce qui donne l'allure qu'un seul arc est observé. Dans ce cas l'utilisation du diagramme de Bode est nécessaire pour l'identification de la présence de différents arcs.

Un autre modèle est proposé dans la littérature [11-14] pour ce type de processus :

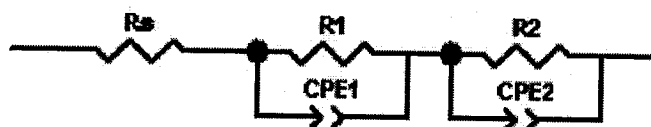
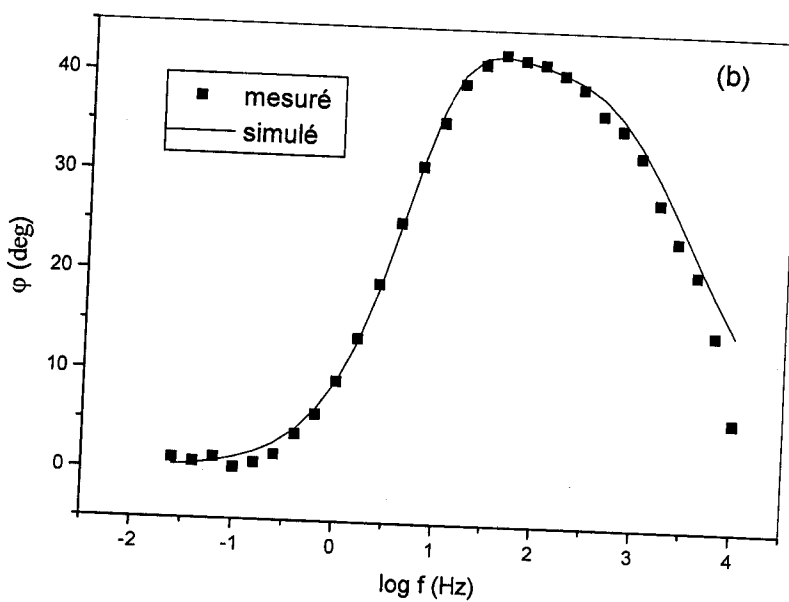
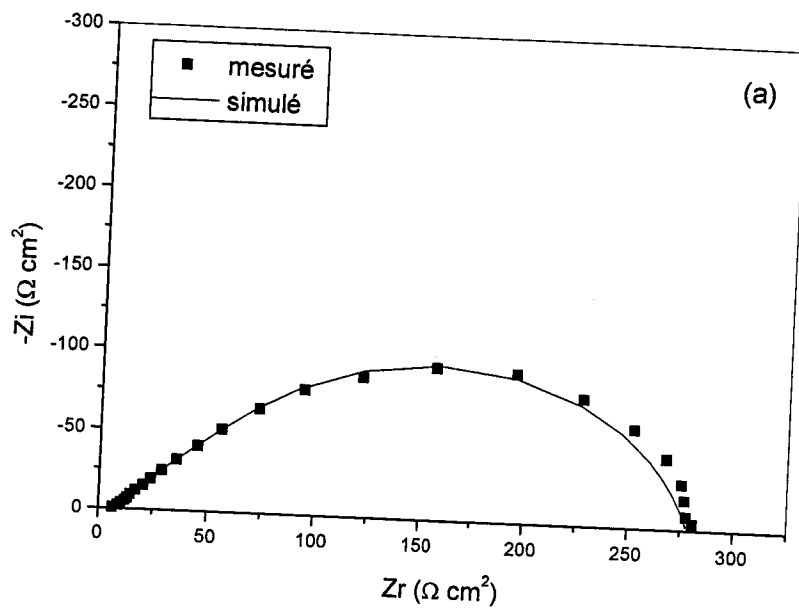


Figure III.4

où R_1 et CPE_1 correspondent au film et R_2 et CPE_2 correspondent au processus faradique.

Selon [15] le circuit dans la Figure III.4 est équivalent à celui de la Figure III.3 (b), s'il ne contient pas d'élément de dispersion de fréquence (CPE). Notre démarche était d'utiliser les deux circuits pour ajuster les diagrammes. Un excellent ajustement a été obtenu en utilisant le modèle de la figure III.4.

Un exemple représentatif des diagrammes de Nyquist et Bode effectués sur l'acier XC38 en présence du milieu (RM à $2,5 \times 10^{-3}$ M + KI à 0,1%) au potentiel de corrosion E_{corr} sont montrés par la Figure III.5 (a) et (b). Les résultats mesurés et simulés sont montrés ensemble dans la Figure III.5 (a), (b) et (b'). On voit que la simulation et les résultats mesurés concordent assez parfaitement.



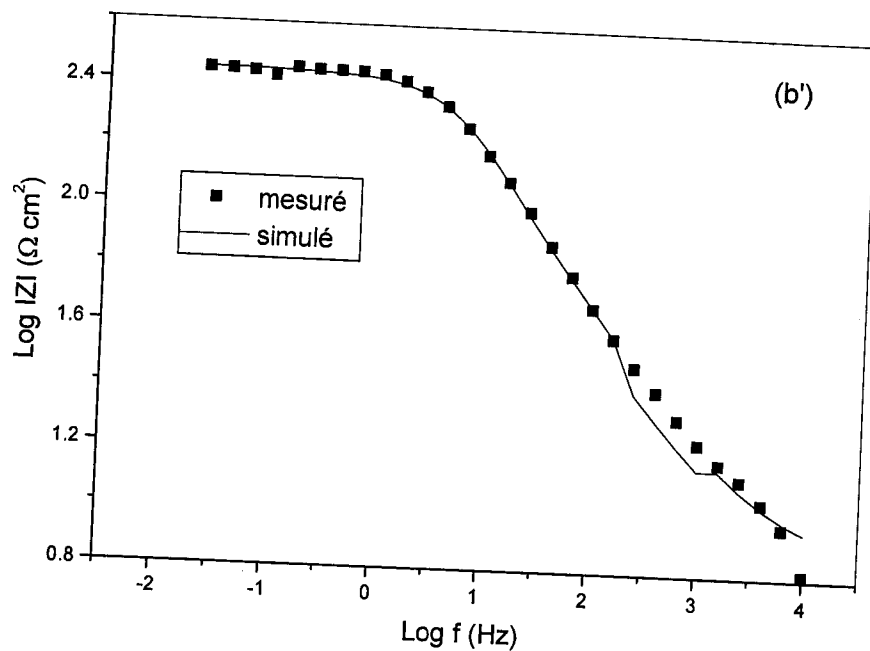


Figure III.5 (a) diagramme de Nyquist, (b) et (b') diagramme de Bode

Les valeurs propres aux mesures d'impédance sont représentées dans le Tableau III.1

Tableau III 1. Valeurs propres aux mesures d'impédance de l'acier XC38 en présence du RM à différentes concentrations et du KI 0,1%.

Conc / M	10^{-4}	$2,5 \times 10^{-4}$	5×10^{-4}	10^{-3}	$2,5 \times 10^{-3}$
$R_s (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	2,4	2,6	2,95	3,19	3,98
$Q_1 (S^n \Omega^{-1} \text{cm}^{-2}) / 10^{-4}$	2,86	15,6	9,6	11,4	3,00
n_1	0,72	0,72	0,73	0,68	0,77
$R_1 (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	3,7	5,5	6	10	11
$Q_2 (S^n \Omega^{-1} \text{cm}^{-2}) / 10^{-4}$	8,00	6,94	4,5	5,80	4,00
n_2	0,80	0,795	0,84	0,86	0,80
$R_2 (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	60	68,5	80	86,5	138

L'analyse du Tableau III.1, nous révèle une augmentation de R_t avec l'augmentation de la concentration du RM, nous remarquons par ailleurs, que ces variations sont plus accrues par rapport à celles observées dans le cas du RM seul réalisé lors de l'étude précédente. Ce phénomène peut être expliqué par l'adsorption conjointe des anions I⁻ et du RM à la surface de l'acier. De plus la résistance du film formé par le mélange (RM+KI) augmente avec l'augmentation de la concentration du mélange

Au vu des résultats du Tableau III.1 nous constatons également que l'addition du KI améliore l'efficacité inhibitrice du RM. En effet, le maximum du taux d'inhibition est

de l'ordre de 84% en présence de KI alors qu'il ne dépassait pas 79% en son absence pour une concentration en RM égale à $2,5 \times 10^{-3}$ M. Ainsi, l'effet de synergie entre le RM et les ions I^- vient d'être confirmé par cette méthode transitoire. Le Tableau III.2 regroupe les valeurs de la résistance de transfert de charge, la capacité de double couche et les valeurs de l'efficacité inhibitrice.

Tableau III.2 Efficacité inhibitrice et paramètres relatifs aux mesures d'impédance électrochimique de l'acier dans H_2SO_4 0.5M sans et avec ajout du RM en présence du KI 0.1 %.

Conc.RM / M	R_t / $\Omega \text{ cm}^2$	C_{dl} / $\mu\text{F cm}^{-2}$	Efficacité inhibitrice / %
blanc	34,74	458	39,23
10^{-4}	60,00	419	64,28
$2,5 \times 10^{-4}$	68,50	216	70,80
5×10^{-4}	80,00	197	73,41
10^{-3}	86,50	264	77,45
$2,5 \times 10^{-3}$	138,00	182	84,47

III.3.3 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 présence du RM à $2,5 \times 10^{-3}$ M en combinaison avec KI 0,1 % en fonction du temps d'immersion. Les paramètres électrochimiques issus de cette étude sont donnés dans le Tableau III.3

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

- Après l'ajout du mélange (RM+KI), R_t augmente et la capacité diminue continuellement avec l'augmentation de la durée d'immersion. Ce qui montre l'existence d'une couche fortement adsorbée. Cette couche se développe et devient plus résistive pour les durées d'immersion les plus longues.
- Il semble que la variation des valeurs de R_t et C_{dl} est due à un remplacement graduel des molécules d'eaux par le RM dont la stabilité est renforcée par la présence du I^- [16].

Tableau III.3 Influence du temps d'immersion sur l'efficacité inhibitrice et sur les paramètres relatifs aux mesures d'impédance électrochimique de l'acier dans H_2SO_4 0,5 M en présence du RM à $2,5 \times 10^{-3}$ M et du KI à 0,1 %.

Temps d'immersion (h)	R_t ($\Omega \text{ cm}^2$)	C_{dl} ($\mu\text{F cm}^{-2}$)
0.5	109.5	243
2	125.5	143
3	130.8	132

III.3.4 Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation de l'acier, en milieu H_2SO_4 0,5 M avec 0,1% KI et pour différentes concentrations du RM sont représentées dans la Figure III.6

Les valeurs associées aux paramètres électrochimiques déterminés à partir de ces courbes et des expériences ayant trait aux mesures de la résistance de polarisation ainsi que l'efficacité inhibitrice sont données dans le Tableau III.4.

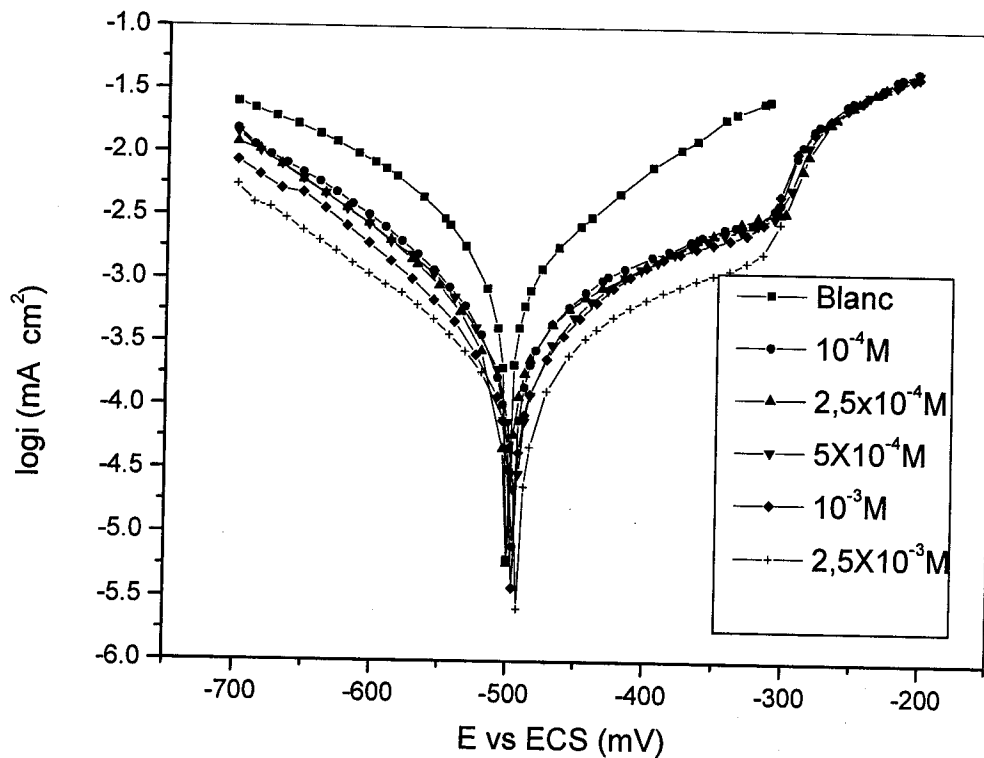


Figure III.6 Courbes de polarisation de l'acier dans H_2SO_4 0,5 M en présence de KI 0,1 % et pour différentes concentrations de RM.

Les courbes cathodiques se présentent, ici également, sous formes de droites de Tafel et la présence simultanée du RM et du KI n'a pas une influence notable sur les valeurs de leur pente. Le mélange RM+KI influe donc très peu sur le mécanisme de réduction de proton. Dans le domaine anodique, l'action conjointe du RM 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 RM. 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 RM 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 RM. Ainsi, l'ensemble (RM+KI) combine l'avantage de KI (E_u élevée) et celui de RM (assez grande efficacité inhibitrice).

De plus, nous constatons à partir du Tableau III.4, d'une part une augmentation de l'efficacité inhibitrice par rapport à celle du RM seul et, d'autre part, un léger déplacement du potentiel de corrosion vers les valeurs positives sous l'effet de présence de KI. Ce résultat peut être expliqué par l'adsorption des ions I^- à la surface de l'acier qui a pour conséquence de favoriser celle du RM aux faibles potentiels.

Tableau III.4 Efficacité inhibitrice et paramètres électrochimiques obtenus par mesure de polarisation de l'acier dans H_2SO_4 0.5 M en présence de RM à différentes concentrations et de KI 0.1%.

Con. RM (M)	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} (mA.cm ⁻²)	R_p (Ω .cm ⁻²)	b_c (mv/dec)	(P) i_{corr} (%)	(P) R_p (%)
H_2SO_4 0,5 M	-500	0,60	37,75	119	-	-
10^{-4}	-495	0,46	59,20	128	76,53	66,80
$2,5 \times 10^{-4}$	-499	0,41	70,39	129	79,08	72,39
5×10^{-4}	-495	0,38	77,51	128	80,06	74,64
10^{-3}	-495	0,24	96,77	118	87,75	79,69
$2,5 \times 10^{-3}$	-491	0,18	134,32	140	90,08	85,37

L'effet de synergie entre les ions I^- est mis en évidence aussi par les valeurs de la résistance de polarisation qui augmente sensiblement comparées à celle relatives au RM seul ou KI seul.

III.3.5 Etude gravimétrique

L'étude de l'action inhibitrice de mélange (RM+KI) sur la corrosion de l'acier en milieu H_2SO_4 0,5 M à 30°C, a été réalisée par des mesures de perte de masse pour différentes concentrations du RM en présence de KI 0,1%. Le Tableau III.5 représente les valeurs exprimées en % de l'efficacité inhibitrice calculées par gravimétrie. Nous remarquons que l'efficacité inhibitrice du mélange (RM+KI) augmente avec sa concentration et atteint une valeur maximale (79,25 %) pour une teneur égale à $(2,5 \cdot 10^{-3} M$ RM+KI 0,1%). En comparant ces résultats avec ceux obtenus dans l'étude précédente concernant l'étude de l'effet inhibiteur de RM sur la corrosion de l'acier XC38 dans H_2SO_4 , nous constatons que l'addition de KI augmente d'une manière significative le taux d'inhibition du RM. 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 RM^+ . La stabilisation du RM sur la surface de l'acier peut être causée par des interactions électrostatiques entraînant une grande surface de recouvrement et par conséquent une grande inhibition de corrosion.

Tableau III.5 Vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice de RM à différentes concentrations en combinaison avec KI 0,1 %.

Conc. de RM / M	Vitesse de corrosion ($mg \cdot cm^{-2} \cdot h^{-1}$)	Efficacité inhibitrice (p) / %
H_2SO_4 0,5 M	1,0405	-
10^{-4}	0,342	67,08
$2,5 \cdot 10^{-4}$	0,313	70,08
$5 \cdot 10^{-4}$	0,282	72,89
10^{-3}	0,241	76,80
$2,5 \cdot 10^{-3}$	0,215	79,25

III.4 Paramètres de synergie

Le paramètre de synergie pour différentes concentrations de RM en milieu H_2SO_4 0,5 M est déterminé à partir de la relation proposée par Aramaki et Hackerman [17] :

$$S = \frac{1 - P_{1+2}}{1 - P'_{1+2}} \quad (III.4)$$

$$P_{1+2} = (P_1 + P_2) - (P_1 \times P_2) \quad (III.5)$$

où P_1 et 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 sont données dans le Tableau III.6. Nous remarquons que toutes les valeurs de S sont supérieures à l'unité. Ce résultat montre que l'inhibition élevée de la corrosion de l'acier par le mélange (RM+KI) est due uniquement à l'effet de synergie. Notons ici que pour calculer S nous avons utilisé les valeurs de $P (\%)$ tiré des mesures gravimétriques. Par ailleurs, il est important de souligner qu'Aramaki [18] 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 s'y physisorber. Si $S < 1$, on est en présence d'une adsorption compétitive. Si par contre $S > 1$, une adsorption coopérative se produit.

Tableau III.6 Paramètre de synergie pour différentes concentrations du RM.

Conc. de RM /M	Sp
10^{-4}	1,24
2.5×10^{-4}	1,28
5×10^{-4}	1,07
10^{-3}	1,04
2.5×10^{-3}	1,14

III.5 Isotherme d'adsorption

Des informations de base concernant la nature de l'interaction entre l'inhibiteur et la surface du métal peuvent être fournis 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 mélange (RM+KI) agit 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 du ceux non occupées $(1-\theta)$. Le taux de recouvrement est évalué à partir de la méthode d'impédance.

La courbe représentant C/θ en fonction de C (concentration du mélange RM+KI) Figure III.7, est une droite indiquant que l'adsorption se fait selon le modèle d'isotherme de Langmuir :

$$C \theta^{-1} = K^{-1} + C \quad (\text{III.6})$$

avec
$$K = \frac{1}{55,5} \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{ads}}}{RT}\right) \quad (\text{III.7})$$

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

Les valeurs de K , et de ΔG_{ads} calculée à partir de la courbe de la Figure III.7 sont :

$$K = 2,18 \cdot 10^4 \text{ L/mol.} \quad \text{et} \quad \Delta G_{\text{ads}} = -33,40 \text{ kJ/mol.}$$

La valeur négative de ΔG_{ads} montre la spontanéité du processus d'adsorption du mélange RM+ KI.

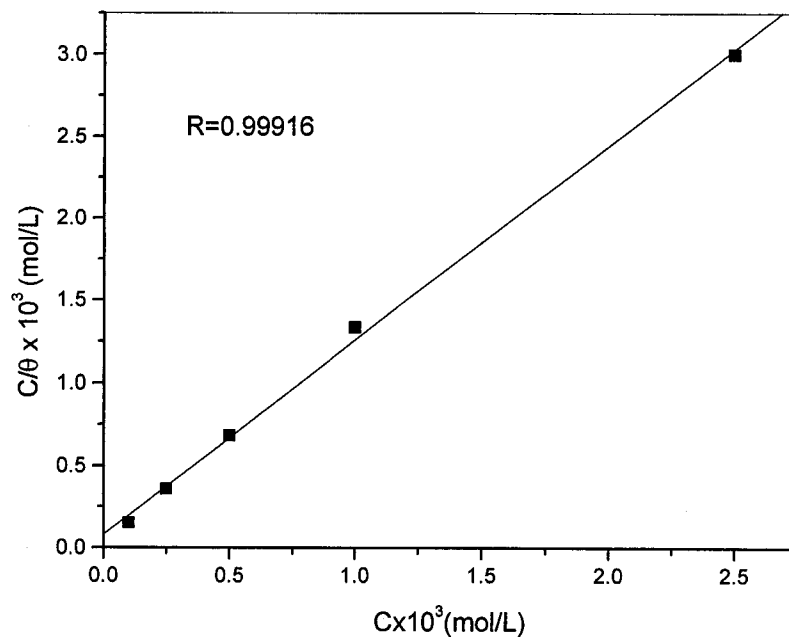


Figure III.7 Modèle de l'isotherme de Langmuir de l'acier XC38 dans H_2SO_4 0,5 M à différentes concentrations du BM obtenu par mesures d'impédance.

III.6 Influence de la température

Les interactions entre la surface de l'électrode et la solution corrosive 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 gravimétriques sur l'acier dans H_2SO_4 0,5 M en absence et en

présence de RM à $2,5 \cdot 10^{-3}$ M en combinaison avec KI 0,1 % à différentes températures entre 25 et 50°C.

Les valeurs de la vitesse de corrosion, ainsi que l'efficacité inhibitrice sont regroupées dans le Tableau III.7.

Nous constatons que l'efficacité inhibitrice du mélange (RM+KI) ou de KI seul, augmente avec la température dans le domaine de la température exploré.

Tableau III.7 Valeurs des vitesses de corrosion et l'efficacité inhibitrice de RM en fonction de la température.

T(K)	Vitesse de corrosion ($\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)			P/ (%)	
	H_2SO_4 0,5 M	KI (0,1%)	RM ($2,5 \times 10^{-3}$ M)+KI(0.1%)	KI	RM+KI
298	0,449	0,182	0,167	32,04	62,85
303	0,723	0,293	0,242	48,46	66,52
313	1,063	0,644	0,353	51,09	66,79
323	1,868	1,221	0,536	64,02	78,13

La variation de logarithme de la vitesse de corrosion en fonction de T^{-1} donne des droites indiquant que la loi d'Arrhénius est respectée.

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

$$W_0 = K \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{III.8})$$

$$W = K' \exp\left(-\frac{E'_a}{RT}\right) \quad (\text{III.9})$$

ou K et K' sont des constantes et E_a et E'_a les énergies d'activation en absence et en présence du (RM+KI)

Les valeurs de E_a trouvées pour H_2SO_4 0,5 M et de 42 kJ/mol. En présence de (RM+KI) et KI seul, le calcul montre que E_a diminue par rapport à 42 kJ/mol (E_a RM+KI= 35 kJ/mole). Cette diminution peut être attribuée à la chimisorption de ces composés sur la surface de l'acier.

En effet, il est intéressant de souligner que le fait que P% augmente avec la température est expliqué par Ammar et Khorafi [19] comme étant dû aux interactions spécifiques très plausibles entre la surface de fer et l'inhibiteur. Pour sa part, Ivanov [20] 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 phénomène est expliqué par d'autres auteurs [2] comme étant dû à l'augmentation de taux de recouvrement de la surface par l'inhibiteur. Par conséquent, à un degré de recouvrement de la surface élevée, la diffusion à travers la couche contenant l'inhibiteur et les produits de corrosion devient l'étape déterminante du processus de dissolution de métal.

De leur côté, Singh et al [21] 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.

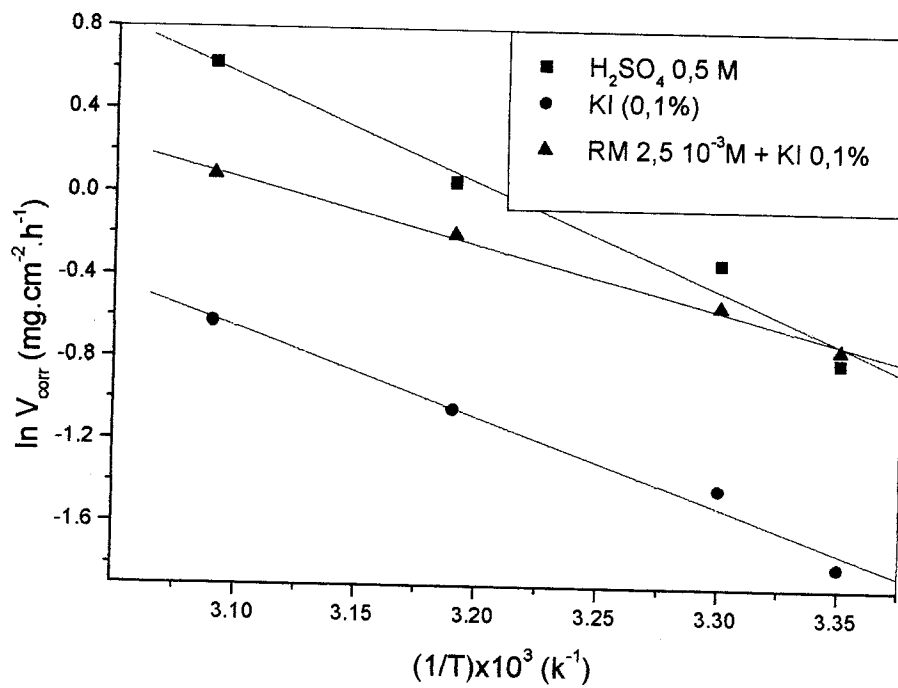


Figure III.8 Effet de la température sur la vitesse de corrosion de l'acier dans H_2SO_4 0,5 M en présence du RM ($2,5 \times 10^{-3}$ M) et du mélange (RM+KI)

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 RM. Les conclusions suivantes peuvent être tirées :

- L'étude gravimétrique a montré que l'ajout de KI fait augmenter d'une manière significative l'efficacité inhibitrice du RM.
- L'étude de polarisation a montré que l'ajout du RM en combinaison avec KI ne change pas le mécanisme de décharge des protons H^+ .
- L'adsorption du RM en présence de KI, à la surface de l'acier suit le modèle de l'isotherme de Langmuir.
- La température a un effet bénéfique sur le rôle inhibiteur du mélange (RM+KI).
- L'addition de KI stabilise le film protecteur de RM vis-à-vis du temps d'immersion.
- Les résultats déterminés pour les techniques électrochimiques et gravimétrique sont en assez bon accord.

Références

- [1] C.G.Walpert, Z. Phys. Chem., A151(1930)219.
- [2] I.N.Putiluva, S.A.Balezin et V.P.Barranick, *Metallic Corrosion Inhibitors*, Pergamon Press, New York, (1990).
- [3] N.Hackerman et T.Marukawa, *Corros.Sci.*, 4(1964)387.
- [4] B.E.Conway, *Transaction of The Symposium on Electrode Process*, Jhon Wiley, New York, (1961).
- [5] J.M.Kolotyrkin, *J.Electrochem. Soc.*, 108(1961)209.
- [6] M.Shmidt et N.Hackerman, *J.Electrochem. Soc.*, 109(1962)243.
- [7] L.Bazzi, R.Salghi, E.Zine, S.El Issami, S.Kertit et B.Hammouti, *Can. J. Chem.*, 80(2002)105.
- [8] M.Dupart, M.Lafont, F.Dabasi et F.Moran, *J.Electrochim. Acta*, 30(1985)353.
- [9] M.S.Morad, *Corros. Sci.*, 42(2000) 1318
- [10] L.Beaubier, I.Epelboin, J.C.Lestrade et H.Taknouti, *Surface Thechnology*, 4(1978)237.
- [11] F.Mansfeld et C.H.Tsai, *Corros. Sci.*, 47(1991)958.
- [12] G.W.Walter, *Corros. Sci*, 26(1986)681.
- [13] A.A.Harmas, M.S.Moras, M.H.Wahdan, *J.Appl.Electrochem.*, 34(2004)95.
- [14] K.F.Kaled, *Appl. Surf. Sci.*, 236(2004)307.
- [15] J.R.MacDonald, *J.Electroanal. Chem.*, 233(1987)681.
- [16] L.Larabi, Thèse d'état, Université de Tlemcen(Algérie), 2004.
- [17] K.Aramaki et N.Hackerman, *J.Electrochem. Soc.*, 116(1969)588.
- [18] K.Aramaki, *Corros. Sci.*, 44(2002)871.
- [19] I.A.Ammar, F.M.El Khorafi, *Werkstoffe und Korrosion*, 24(1973)702.
- [20] I.S.Ivanov, *Inhibitors for Métal in Acide Média*, Metallurgy, Moscow, 1986.
- [21] D.D.N.Singh, R.S.Chadhary, B.Prakash et C.V.Agrawal, *Br. Corros. J.*, 14(1979)235.

Chapitre IV

**Etude de l'effet d'inhibition de la corrosion de
l'acier au carbone (XC38) dans le milieu
 H_2SO_4 0,5 M par le bleu de méthylène.**

IV Etude de l'effet d'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone (XC38) dans le milieu H_2SO_4 0,5 M par le Bleu de Méthylène.

IV.1 Introduction

L'étude de l'inhibition de corrosion permet d'élucider les mécanismes par lesquels des composés ajoutés au liquide agressif retardent la réaction entre ce dernier et le métal [1,2]. Les inhibiteurs de corrosion peuvent être divisés en trois grandes classes, parmi lesquelles on trouve les inhibiteurs d'adsorption [3], qui sont habituellement des substances organiques contenant des fonctions polaires telles l'azote, le soufre et /ou l'oxygène dans les systèmes conjugués [4-8]. De telles substances adhèrent à la surface du métal et retardent de ce fait sa dissolution en vertu de l'adsorption avec le groupe polaire agissant en tant que centre de réaction pour le processus d'adsorption [6-11]. Le mode d'adsorption dépend de la composition, de la structure du métal, du milieu agressif, de l'inhibiteur et de sa concentration ainsi que la température [10-13]. Généralement, les inhibiteurs sont soit physisorbés, ou adsorbé chimiquement sur une surface métallique. Il a été suggéré que les molécules physisorbées sont attachées aux sites cathodiques et diminuent sa dissolution en retardant la réaction cathodique, tandis que les molécules chimisorbées protègent les zones anodiques et réduisent la réactivité du métal aux endroits où les couches adsorbées agissent comme barrières, en isolant le métal du milieu agressif [14-17]. Durant ces dernières années, l'attention des chercheurs a été focalisée sur l'utilisation des colorant organiques en tant qu'inhibiteurs potentiels de corrosion des métaux [10,18-26]. Les résultats jusqu'ici obtenus indiquent que les processus mis en jeu dans l'inhibition de corrosion ne sont pas uniformes pour toutes les classes des composés étudiés, et peuvent ne pas être les mêmes pour un inhibiteur dans un systèmes donné. En effet, le processus global est fonction de la nature du métal, de la structure de l'inhibiteur et de sa concentration, ainsi que de la température. En somme, l'efficacité inhibitrice est étroitement liée aux capacités d'adsorption d'inhibiteur [27-29]. De plus, il a été observé dans la plupart des cas qu'elle peut être augmentée en présence des ions halogénure. Le bleu de méthylène, l'inhibiteur choisi pour cette étude, a été évalué comme inhibiteur pour la corrosion de l'aluminium dans l'acide chlorhydrique [24] et pour l'acier dans l'acide sulfurique 2 M et l'acide chlorhydrique 1 M [25,30]. Le composé est un colorant hétérocycliques, qui présente la structure moléculaire suivante :

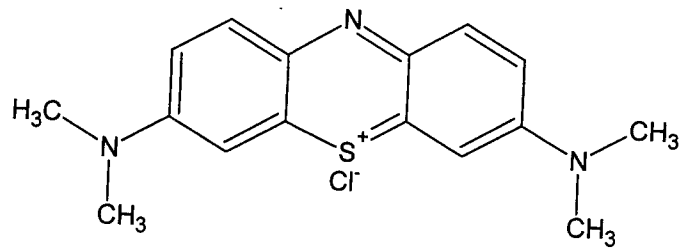


Figure IV.1 Structure moléculaire du Bleu de Méthylène

Les taux de corrosion de métaux et d'alliages peuvent être déterminés en utilisant différentes techniques électrochimiques et non-électrochimiques. Dans la présente étude, le comportement de la corrosion de l'acier (XC38) dans la solution H_2SO_4 0,5 M en présence et en absence du colorant bleu de méthylène a été étudié par les techniques de spectroscopie d'impédance électrochimique, des courbes de polarisation et de gravimétrie.

Les effets de température et l'ajout d'halogénure (KI) ont été également étudiés. Les paramètres d'activation qui réagissent sur la corrosion d'acier dans le milieu acide ont été également évalués ainsi que les paramètres relatifs au processus d'adsorption.

IV.2 Conditions expérimentales

Le bleu de méthylène est de marque Merck

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 distillée.

Le matériau utilisé est un acier au carbone ayant la composition suivante :

0,30-0,35 % C, 0,15-0,35 % Si, 0,035 % S, 0,05-0,1 % Mn, 0,035 % P et Fe balance.

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 distillée, dégraissés par l'éthanol et séchés à l'air libre.

Les mêmes techniques que celles décrites dans les chapitres précédents ont été utilisées pour mener cette étude.

IV.3 Résultats et discussion

IV.3.1 Spectroscopie d'impédance électrochimique

La Figure IV.2 représente les diagrammes d'impédance électrochimique de l'acier dans H_2SO_4 0,5 M seul et avec différentes concentrations de BM.

Les mesures sont effectuées au potentiel d'abandon, après une heure d'immersion dans l'électrolyte. Dans le plan de Nyquist, les diagrammes sont constitués d'une boucle capacitive sous forme de demi-cercle dont le centre est situé au dessous de l'axe des réels, caractéristique des électrodes solides de surface hétérogène et irrégulière [31-33].

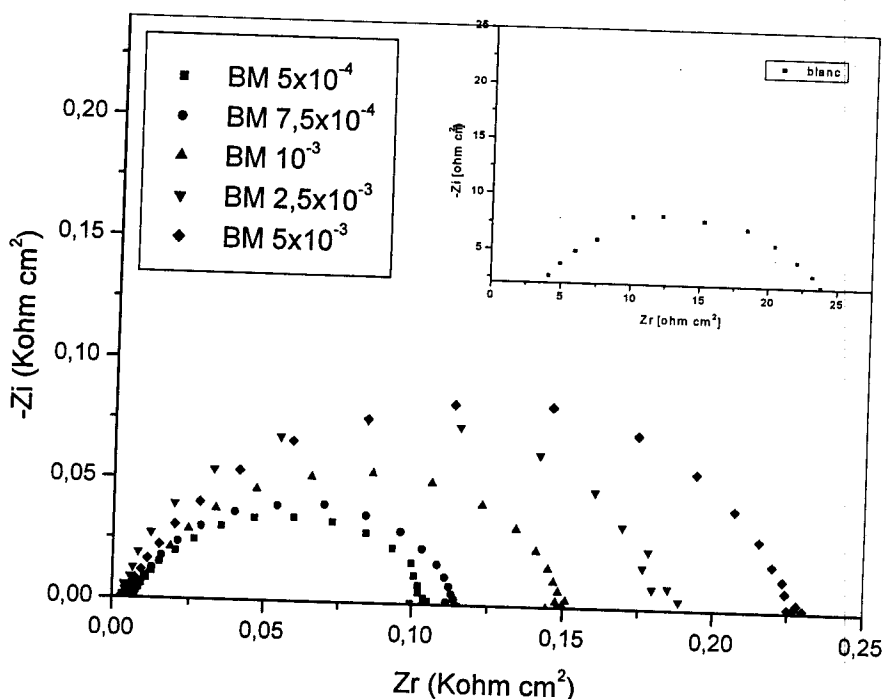


Figure IV.2 Diagrammes d'impédance électrochimique de l'acier XC38, dans le plan de Nyquist, obtenus au potentiel de corrosion, dans H_2SO_4 0,5 M en présence et en absence de différentes concentrations du BM.

Nous remarquons que l'addition de BM conduit à une augmentation de la taille des spectres d'impédance. Ceci est dû à la formation d'une couche protectrice suite à l'adsorption du composé sur la surface du métal.

L'interface électrochimique est équivalente à un circuit électrique avec une combinaison parallèle de l'élément à phase constante (CPE) et de la résistance de transfert de charge (R_t) le tout en série avec la résistance de solution (R_s). Ce circuit a été également utilisé lors des études de corrosion d'acier au carbone dans les milieux acides [34,35].

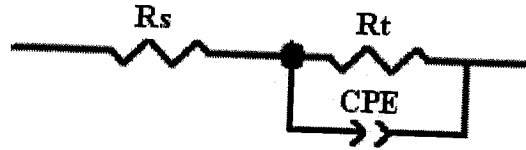


Figure IV.3 Circuit équivalent à l'interface métal/électrolyte

Le CPE est définie par la fonction mathématique suivante [36-38] :

$$\frac{1}{Z_{cpe}} = Q(j\omega)^n \quad (IV.1)$$

où Z_{cpe} est l'impédance de CPE, Q facteur indépendant de la fréquence, ω fréquence angulaire est n exposant qui est habituellement compris entre 0 et 1 (le cas d'une capacité pure correspond à une valeur de n égale à 1), il peut caractériser aussi la rugosité de la surface [39].

En employant le concept du CPE, et à l'aide du logiciel Zview (280), nous avons eu un excellent "fittage" avec les données expérimentales. Le circuit de la Figure IV.3 a été utilisé pour modéliser le système. Les valeurs obtenues sont reportées dans le Tableau IV.1.

Tableau IV 1. Interface acier / H_2SO_4 0,5 M + BM

Con. / M	H_2SO_4 0,5M	5×10^{-4}	$7,5 \times 10^{-4}$	10^{-3}	$2,5 \times 10^{-3}$	5×10^{-3}
R_s ($\Omega \cdot cm^2$)	2,91	6,38	6,21	5,98	3,37	3,69
$Q(S^n \Omega^{-1} cm^{-2}) \times 10^{-4}$	12,0	3,8	4,00	3,6	1,99	2,6
n	0,81	0,76	0,79	0,75	0,90	0,77
R_t ($\Omega \cdot cm^2$)	21,67	101,05	110,7	148,1	180,05	229

Les variations de R_t et de la capacité de double couche estimée par la relation suivante [40,42]:

$$C_{dl} = (QR_t^{1-n})^{1/n} \quad (IV.2)$$

ainsi que les valeurs de l'efficacité inhibitrice du BM, sont données dans le tableau IV.3 à partir duquel nous pouvons faire les remarques suivantes :

- L'augmentation de la résistance de transfert R_t parallèlement à la diminution de la capacité de la double couche C_{dl} , lorsque la concentration en inhibiteur augmente, traduit une amélioration du pouvoir protecteur de la couche adsorbée, suite à un plus grand taux de recouvrement de la surface [43-45].
- L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de l'inhibiteur pour atteindre une valeur maximale de 92,16 % à 5×10^{-3} M.

Tableau IV.2 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 BM.

Conc. de RM / M	R_t / ohm cm^{-2}	C_{dl} / $\mu F cm^{-2}$	Efficacité inhibitrice / %
Blank	21,67	547	-
5×10^{-4}	101,05	158	82,22
$7,5 \times 10^{-4}$	110,70	174	83,77
10^{-3}	148,10	146	87,90
$2,5 \times 10^{-3}$	180,05	137	90,04
5×10^{-3}	229,00	111	92,16

IV.3.2 Influence du temps d'immersion

La technique d'impédance électrochimique a été utilisée aussi pour suivre l'évolution du comportement de l'acier en milieu H_2SO_4 0,5 M en absence et en présence du BM à 5×10^{-3} M en fonctions du temps d'immersion. Les valeurs électrochimiques issues de cette étude ainsi que les valeurs de l'efficacité inhibitrice sont données dans le Tableau IV.3.

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 BM à 5×10^{-3} M, la résistance de transfert de charge augmente au début d'immersion, puis reste quasi-inchangée après trois heures d'immersion, puis diminue après quatre heures avec cependant une légère tendance à la baisse. La capacité C_{dl} suit le chemin inverse. Ce résultat laisse supposé qu'après une certaine durée l'inhibiteur se désorbe partiellement de la surface du métal.

Tableau IV.3 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 BM à 5x10⁻³ M.

Milieu	Temps d'immersion(h)	R _t (Ω cm ²)	C _{dl} (μF.cm ⁻²)	P (%)
H ₂ SO ₄ 0.5 M	0,5	22,8	452	-
	1	21,67	547	-
	2	20,5	793	-
	4	17,9	1410	-
BM 5x10 ⁻³ M	0,5	255,7	162	91,08
	1	262,5	111	91,77
	2	265,8	154	91,6
	4	256,8	253	93,0

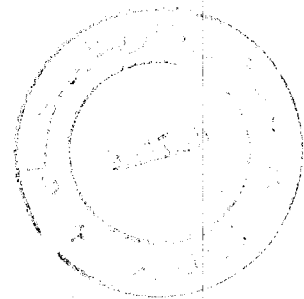
IV.3.3 Courbes de polarisation

La Figure IV.4 représente les courbes de polarisations cathodiques et anodiques de l'acier (XC38), en milieu H₂SO₄ 0,5 M sans et avec addition du BM à différentes concentrations. Les paramètres électrochimiques tirés de ces courbes sont donnés dans le Tableau IV.4.

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

$$P(\%) = \left(1 - \frac{i'_{corr}}{i_{corr}}\right) \times 100 \quad (IV.3)$$

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.



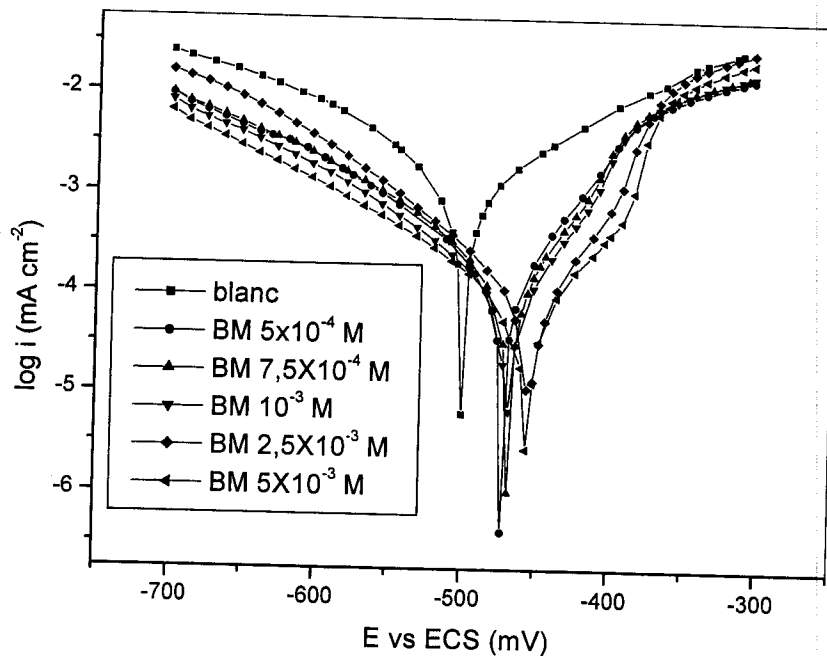


Figure IV.4 Courbes de polarisation de l'acier dans H_2SO_4 0.5 M sans et avec addition du BM à différentes concentrations.

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

- Les courbes de polarisation cathodiques se présentent sous forme de droites indiquant que la réaction de réduction de l'hydrogène à la surface de l'acier se fait selon un mécanisme d'activation pur.
- L'ajout du BM provoque une nette diminution des densités de courant anodique et cathodique. Ces résultats mettent en évidence le caractère mixte de l'inhibiteur utilisé. Cependant un léger déplacement du potentiel vers les valeurs positives est remarqué, se qui suggère que cet inhibiteur affecte le processus anodique plus que celui cathodique.
- Dans la branche anodique, on peut observer une augmentation rapide du courant vers les valeurs de potentiel plus noble (> -400 mV). Cette augmentation peut être due à la désorption des molécules du BM adsorbées sur la surface [46]. Dans ce cas-ci le taux de désorption est plus élevé que son taux d'adsorption.
- Le BM retarde l'attaque de l'acide sur l'acier. Son ajout diminue la valeur de i_{corr} avec l'augmentation de sa concentration (Tableau IV.4). L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration et atteint une valeur maximale de l'ordre de 95,46%.

Sur le Tableau IV.4 nous avons reporté aussi les valeurs de la résistance de polarisation R_p pour les différentes concentrations du BM. Nous remarquons que R_p augmente avec la concentration de l'inhibiteur pour se stabiliser autour d'une valeur maximale de $214 \Omega cm^2$ à 5×10^{-3} M.

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

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

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 90,83 %.

Tableau IV.4 Efficacité inhibitrice et paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de polarisations et des mesures de résistance de polarisation de l'acier (XC38) dans H_2SO_4 0,5 M sans et avec ajout du BM à différentes concentrations.

Conc. / M	E_{corr} vs SCE / mV	i_{corr} / mA cm ⁻²	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	b_c /mV dec ⁻¹	(P) i_{corr} / %	(P) R_p / %
Blanc	-498	1,96	19,65	158	-	-
5×10^{-4}	-471	0,181	104,33	116	90,76	81,14
$7,5 \times 10^{-4}$	-471	0,142	112,04	112	92,75	82,46
10^{-3}	-467	0,131	146,27	120	93,31	86,55
$2,5 \times 10^{-3}$	-450	0,110	181,00	96	94,38	89,13
5×10^{-3}	-455	0,089	214,69	125	95,46	90,83

IV.3.4 Effet 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 nous renseigner sur le mode d'adsorption de l'inhibiteur, nous avons effectué des mesures potentiodynamiques sur l'acier dans H_2SO_4 0,5 M en absence et en présence du BM à 5×10^{-3} M à différentes température comprises entre 25 et 50°C.

L'examen des courbes de polarisation (Figure IV.5 et IV.6) montre que l'augmentation de la température dans l'intervalle de température étudié provoque un accroissement des densités de courant dans le milieu H_2SO_4 0,5 M en absence et en présence de l'inhibiteur. De plus, les courbes de polarisation cathodique se présentent sous formes de droites de Tafel montrant que la réduction des ions H^+ à la surface de l'acier se fait selon un mécanisme d'activation pur dans tout le domaine de température étudié. Nous remarquons également que le potentiel de corrosion de l'acier, E_{corr} se déplace légèrement vers les valeurs positives lorsque la température augmente.

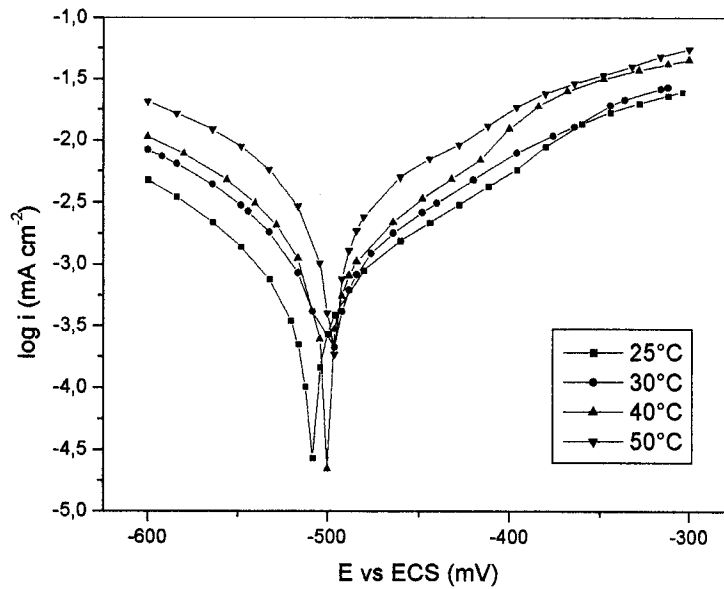


Figure IV.5 Influence de la température sur les courbes de polarisation de l'acier en milieu H_2SO_4 0,5 M.

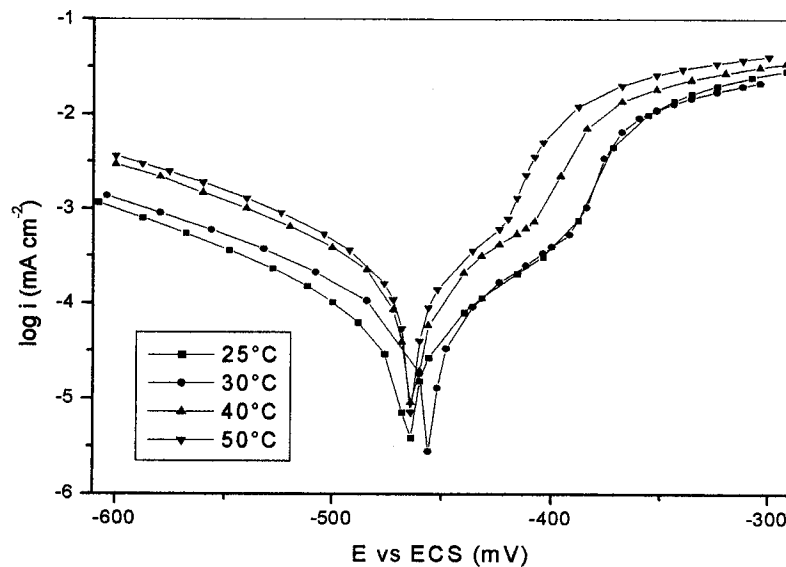


Figure IV.6 Influence de la température sur les courbes de polarisation de l'acier en milieu H_2SO_4 0,5 M en présence du BM à 5×10^{-3} M.

Les valeurs de la densité de courant i_{corr} , du potentiel de corrosion E_{corr} , issues des courbes de polarisation, ainsi que les valeurs de la résistance de polarisation R_p et de l'efficacité inhibitrice du BM en fonction de la température sont regroupées dans le Tableau IV.5.

Tableau IV.5 Influence de la température sur l'efficacité inhibitrice et les paramètres électrochimiques de l'acier dans H₂SO₄ 0,5 M sans et avec addition de BM à 5x10⁻³ M.

Milieu	T/ (°C)	E _{corr} / (mV/ECS)	i _{corr} / (mA/cm ²)	R _p / (Ω/cm ²)	b _c / (mV/dec)	P/ (%)
H ₂ SO ₄ 0,5 M	25	-503	1,20	33,68	151	-
	30	-498	1,96	19,65	158	-
	40	-494	3,31	14,81	196	-
	50	-491	6,76	6,34	212	-
BM 5x10 ⁻³ M	25	-458	0,067	262,18	119	94,41
	30	-455	0,085	214,69	125	95,46
	40	-462	0,157	112,76	125	95,25
	50	-458	0,289	87,70	118	95,72

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.7 montre que cette variation est linéaire en absence et en présence du BM.

Les valeurs des pentes des droites obtenues nous ont permis de calculer les différentes énergies d'activation apparente, E_a, en utilisant l'équation d'Arrhénius :

$$\text{Log } i_{\text{corr}} = -E_a / 2,303 RT + \text{const} \quad (\text{IV.5})$$

En présence de l'inhibiteur, le calcul montre que E_a diminue par rapport à 52,57 kJ/mol qui est la valeur de l'énergie d'activation apparente de la dissolution de l'acier dans H₂SO₄ 0,5 M. Cette diminution peut être attribuée à la chimisorption du composé sur la surface de l'acier.

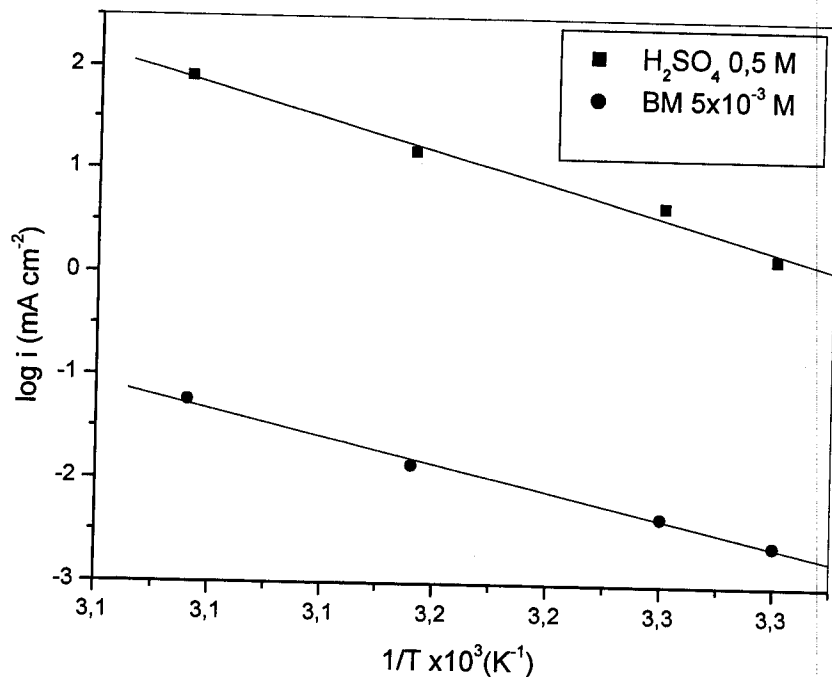


Figure IV.7 droites d'Arrhénius tracées à partir des valeurs des densités de corrosion de l'acier dans différents milieux.

IV.3.5 Isotherme d'adsorption

Une investigation de la température sur l'effet protecteur est importante dans l'élucidation du mécanisme de l'adsorption. Bien que la ligne de frontière entre l'adsorption chimique et physique soit brouillée et leur distinction soit difficile, un certain nombre de critères expérimentaux rendent ceci possible. Selon Ebenso[5], Oguzie et autres [10], El Rehim et autres [47] et AL-Mayouf [48], une diminution d'efficacité d'inhibition avec l'élévation de la température suggère que des molécules d'inhibiteur sont physiquement adsorbées sur la surface en métal, alors que le comportement inverse suggère la sorption chimique. En conséquence, la tendance de l'efficacité d'inhibition avec la température comme illustrée au Tableau IV.6 et dans la Figure IV.8 suggère que les molécules du BM sont physiquement adsorbées à la gamme inférieure de concentration (0,5-2,5 mM) et chimiquement adsorbées à des concentrations plus élevées (5mM). La raison de ce comportement n'est toujours pas tout à fait élucidée et plusieurs facteurs peuvent probablement jouer un rôle.

Tableau IV.6 valeurs de l'efficacité inhibitrice pour différentes concentrations du BM à différentes températures.

Con.(mM)	Efficacité inhibitrice (%)				
	T(K°)	298	303	313	323
0,5		90,5	90,75	86,55	86,22
7,5		92,35	92,75	88,16	87,27
1		92,83	93,31	90,90	89,89
2,5		94,40	94,38	91,75	91,80
5		94,44	95,45	95,25	95,72

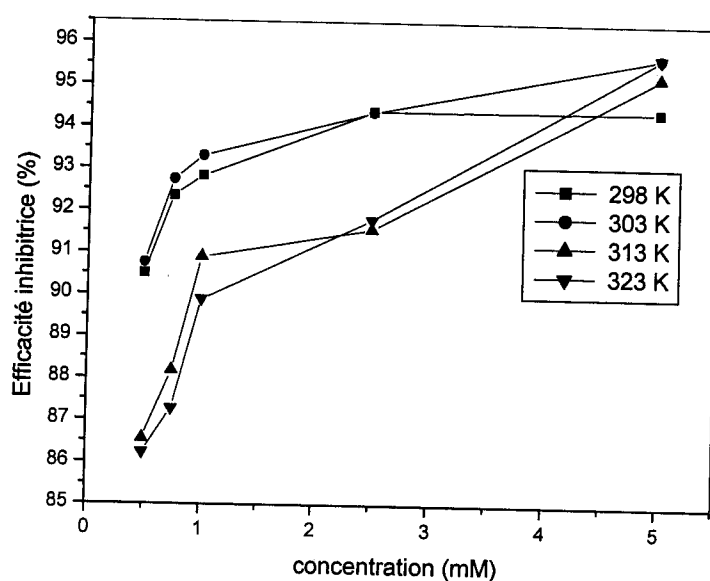


Figure IV.8 Variation de l'efficacité inhibitrice à différentes températures.

L'orientation des composés aromatiques adsorbés est une fonction de plusieurs variables parmi lesquels nous citons: la structure, la concentration d'inhibiteur, la concentration de la solution corrosive et la aussi et surtout la réactivité entre l'inhibiteur et le métal [49]. Pour les composés hétérocycliques, l'adsorption se produit généralement via le noyau aromatique disposé parallèlement à la surface du métal et le degré d'adsorption dépend principalement de la structure électronique de la molécule [50].

Généralement, le mécanisme par lequel un inhibiteur donné peut s'attacher à un métal dépend du groupe fonctionnel présent dans sa molécule. Quelques groupes fonctionnels sont liés plus fortement que d'autres. Selon Fragani et Trabanelli [51], les molécules qui contiennent du soufre sont facilement chimisorbées sur la surface du fer dans les

milieux acides, tandis que les composés contenant de l'azote tendent à favoriser la physisorption. Cette suggestion est corroborée par les résultats d'autres auteurs [8-12]. Hackerman [14] a également signalé que la présence de plus d'un groupe fonctionnel dans une molécule pourrait influencer son adsorption en causant des changements de la densité électronique de la molécule. Concernant la molécule du bleu de méthylène, il est ainsi possible de supposer qu'aux concentrations inférieures à 5 mM, les molécules soient orientées de telle façon que l'atome d'azote fonctionne comme centre d'adsorption, et à mesure que la concentration augmente, la réorientation des molécules adsorbées a lieu et l'atome de soufre devient le centre d'adsorption. Ce comportement est signalé par Shaw [52] qui déclare qu'une molécule peut d'abord être physisorbée et peut ensuite réagir lentement avec la surface pour former une couche chimisorbée.

La tenue à la corrosion de l'acier en présence du BM indique que les molécules d'inhibiteur ont été tout d'abord physisorbées sur la surface du métal, et que le recouvrement de la surface a changé aussi bien avec la température qu'avec la concentration en inhibiteur.

Les résultats obtenus, laissent penser qu'aux concentrations < 5 mM, le BM devient soluble à des températures élevées, menant à la désorption de quelques molécules. Ceci laisse une partie de la surface du métal nue, facilitant l'attaque par l'acide. À une concentration égale à 5 mM, la couche adsorbée devient insoluble, probablement à cause de la réaction à la surface de l'acier. En outre, puisque la vitesse de la réaction de corrosion augmente avec la température, l'adsorption du BM est également augmentée. Ceci a pour conséquence l'augmentation observée de l'efficacité d'inhibition avec l'élévation de la température.

Les valeurs du taux de recouvrement sont tout à fait utiles pour déterminer les caractéristiques d'adsorption d'inhibiteur. De telles données sont appliquées dans la construction des isothermes d'adsorption, qui fournissent l'information détaillée sur les mécanismes d'adsorption. La Figure IV.9 représente l'isotherme de Langmuir qui est donnée par la relation suivante :

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

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

$$\theta = 1 - \frac{i'_{corr}}{i_{corr}}, \quad \theta = 1 - \frac{R'_t}{R_t} \quad \text{et} \quad \theta = 1 - \frac{W_{inh}}{W_0}$$

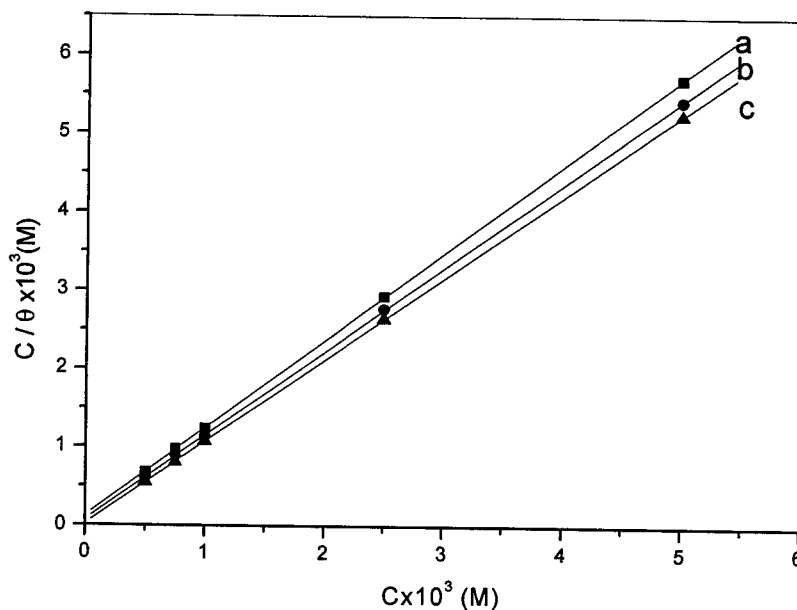


Figure IV.9 Modèle de l'isotherme de Langmuir de l'acier XC38 dans H₂SO₄ 0,5 M à différentes concentrations du BM obtenu par : mesure gravimétrique (a) ; mesure d'impédance (b) ; et densités de polarisation (c) à 30° C.

Nous remarquons à partir de cette figure que l'adsorption du BM sur la surface de l'acier suit bien le modèle de Langmuir.

La valeur de coefficient d'adsorption obtenue en extrapolant la droite à l'axe $\frac{C}{\theta}$ (mesures gravimétriques) est $K = 1.26 \times 10^4$ L/mole.

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

$$K = \frac{1}{55,5} \exp\left(\frac{-\Delta G_{ads}}{RT}\right) \quad (IV.7)$$

La valeur calculée est de l'ordre de -33.9 kJ/mole.

La valeur négative de ΔG_{ads} montre la spontanéité du processus d'adsorption. De plus, cette valeur assez négative confirme la nature chimisorptive de l'adsorption.

IV.4 Etude de l'effet des ions I⁻

IV.4.1 Etude de l'effet de synergie par Spectroscopie d'impédance électrochimique

Le Tableau IV.7 regroupe les valeurs de la résistance de transfert de charge tirées des diagrammes d'impédance électrochimique de l'acier XC38 en présence du BM à 5×10^{-3} M et de différentes concentrations de KI.

Tableau IV.7 Valeurs de la résistance de transfert de charge de l'acier en présence du BM à 5×10^{-3} M et de KI à différentes concentrations.

Conc. KI (%)	R_t (ohm cm ²)
0,025	210,7
0,050	239,7
0,10	278,9
0,20	284,4
0,25	343,4
0,30	214,7

De ce tableau, nous remarquons que le maximum de synergie est obtenu pour une concentration en KI égale à 0,25% et toute augmentation ultérieure de la concentration de KI conduit à une diminution de la valeur de la résistance de transfert de charge.

Notre démarche a été d'ajouter KI à cette concentration dans des solutions de BM et voir son effet. La Figure IV.10 illustre les diagrammes d'impédances de l'acier dans H₂SO₄ 0,5 M en présence du BM à différentes concentrations et du KI à 0,25 %.

Nous remarquons que l'ajout de KI augmente davantage la taille des spectres de Nyquist et par conséquent la résistance de transfert de charges augmente et la capacité de double couche diminue. Ainsi, l'efficacité inhibitrice du BM est améliorée sensiblement en présence du KI. Par exemple, pour une concentration de $7,5 \times 10^{-4}$ M, la résistance de transfert de charge R_t , la capacité de la double couche C_{dl} et le taux d'inhibition sont respectivement $R_t = 110$ ohm.cm², $C_{dl} = 174$ μF.cm⁻² et $P = 83,77\%$, tandis qu'en présence de KI à 0,25%, $R_t = 245$ ohm.cm², $C_{dl} = 152$ μF. cm⁻² et $P = 92,71$. Ceci peut être dû à l'adsorption préalable des ions I⁻ suivie par celle des molécules organiques.

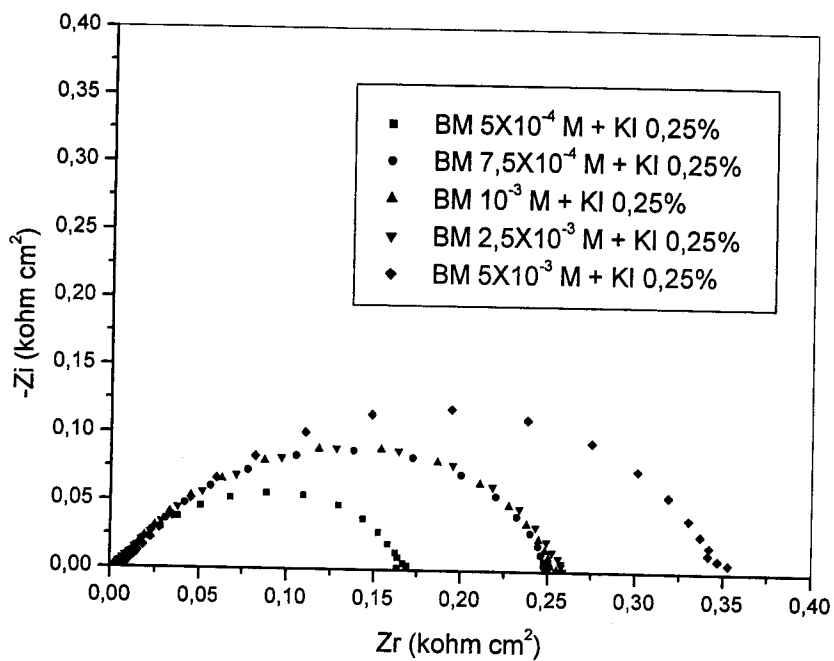


Figure IV.10 Diagrammes d'impédance électrochimique de l'acier XC38, dans le plan de Nyquist, obtenus au potentiel de corrosion, dans H_2SO_4 0,5 M en présence de différentes concentrations de BM en combinaison avec KI à 0,25 %.

Selon la théorie diélectrique [53], le temps de relaxation est l'inverse de la fréquence où la phase est maximale :

$$\tau = \frac{1}{2\pi f_{\max}} \quad \text{IV.8}$$

Le temps de relaxation, qui est le temps nécessaire pour que la distribution des charges retourne à l'état d'équilibre après une perturbation électrique, est défini comme [53,54] :

$$\tau = C.R \quad \text{IV.9}$$

L'adsorption d'inhibiteur a besoin d'un certain temps pour atteindre l'équilibre. Si ce temps est très court, seule la constante du temps de la double couche apparaît. L'apparition de la seconde constante du temps peut être expliquée par le fait que, le système nécessite plus de temps pour atteindre l'équilibre [55].

Le modèle électrique utilisé pour simuler les résultats obtenus est représenté par la Figure IV,11.

La courbe obtenue par ce modèle est comparée à celle obtenue expérimentalement (Figure IV.12 (a), et (b)). Les paramètres d'ajustement sont donnés dans le Tableau IV.8. Notons que les Figures IV,12 (a) et (b) représentent respectivement le diagramme d'impédance

dans le plan de Nyquist et Bode de l'acier dans H_2SO_4 en présence de BM à 5×10^{-3} M et de KI à 0,25 %.

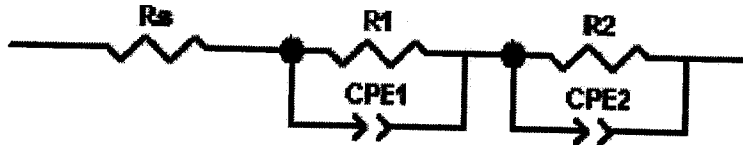


Figure IV 11 Circuit équivalent utilisé pour la simulation des diagrammes expérimentaux

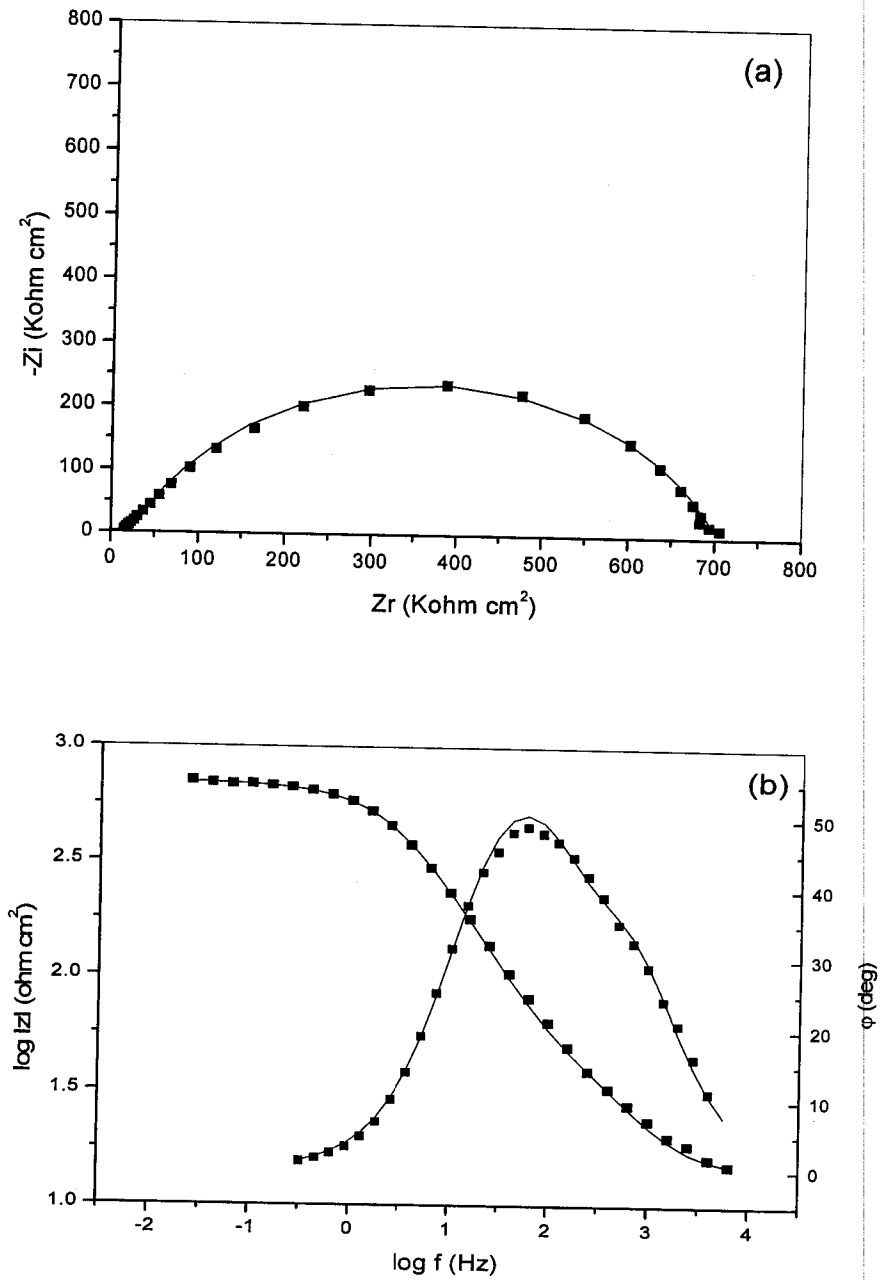


Figure IV 12. Diagrammes d'impédance dans le plan de Nyquist (a) et Bode (b) de l'acier XC 38 dans H_2SO_4 0,5 M en présence de BM à 5×10^{-3} M et de KI à 0,25 %.

Tableau IV 8. Interface acier / H₂SO₄ 0,5 M + BM + KI 0.25%

Conc. / M	5x10 ⁻⁴	7,5x10 ⁻⁴	10 ⁻³	2,5x10 ⁻³	5x10 ⁻³
R _s (Ω.cm ²)	6,00	3,81	3,22	2,61	3,97
Q ₁ (S ⁿ Ω ⁻¹ cm ⁻²)/10 ⁻⁴	0,30	0,89	0,93	0,64	0,88
n ₁	0,578	0,96	0,93	0,98	0,96
R ₁ (Ω.cm ²)	9	6	7,5	6,5	6,5
Q ₂ (S ⁿ Ω ⁻¹ cm ⁻²)/10 ⁻⁴	3,8	3,2	3,6	3,3	2,8
n ₂	0,781	0,77	0,79	0,78	0,785
R ₂ (Ω.cm ²)	155	245,75	247,5	251,55	312,55
C _{dl} (μF.cm ⁻²)	172	152	189	166	144
P (%)	88,44	92,71	92,76	92,88	94,04

IV.4.2 Courbes de polarisation et paramètre de synergie

La Figure IV.13 rassemble les courbes de polarisation cathodiques et anodiques de l'acier dans H₂SO₄ 0,5 M, en présence de KI 0,25%, sans et avec addition du BM à diverses concentrations. Nous remarquons que l'ajout du BM à différentes concentrations en combinaison avec KI diminue les courants anodiques et cathodiques avec toutefois une diminution plus intense des courants anodiques. Ces résultats nous permettent de dire que l'ajout du BM+KI réduit la dissolution anodique de l'acier et retarde la réaction de l'évolution de l'hydrogène.

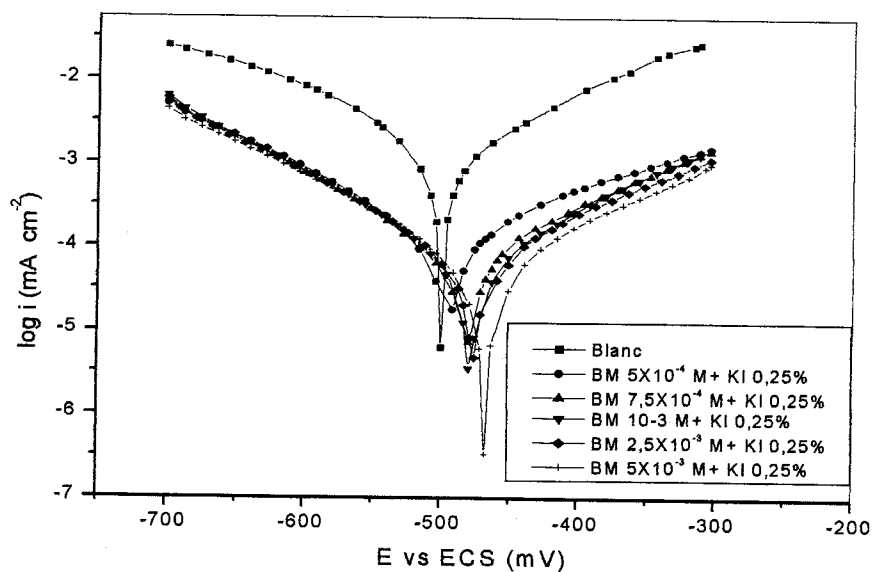


Figure IV.13 influence de la concentration du BM sur les courbes de polarisation de l'acier dans H₂SO₄ 0,5 M en présence de KI à 0,25%.

Les valeurs correspondant aux paramètres électrochimiques déterminées à partir de ces courbes et des expériences de la résistance de polarisation ainsi que les valeurs de l'efficacité inhibitrice sont données dans le Tableau IV.9

Tableau IV.9 Efficacité inhibitrice et paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de polarisation et des mesures de résistance de polarisation de l'acier (XC38) dans H₂SO₄ 0,5 M sans et avec ajout du BM à différentes concentrations et du KI à 0,25%.

Conc. / M	E _{corr} /SCE / mV	i _{corr} /mA.cm ²	R _p /Ω.cm ²	b _a /mV.ec ⁻¹	b _c /mV.ec ⁻¹	(P) _{i_{corr}} / %	(P) _{R_p} / %
Blanc	-498	1,96	19,65	115	158	-	-
5x10 ⁻⁴	-494	0,105	165,82	180	116	94,64	88,13
7,5x10 ⁻⁴	-482	0,068	247,32	131	111	96,53	92,04
10 ⁻³	-478	0,061	248,78	145	106	96,88	92,52
2,5x10 ⁻³	-475	0,057	258,41	127	106	97,09	92,38
5x10 ⁻³	-471	0,051	338,04	137	110	97,39	94,18

A partir de ce tableau, on peut formuler les conclusions suivantes :

- Les valeurs du potentiel de corrosion sont déplacées vers les valeurs positives.
- La densité du courant de corrosion diminue en présence du mélange BM+KI.
- Les courbes cathodiques se présentent également, sous forme de droites de Tafel et la présence du BM en combinaison avec KI n'a pas une influence notable sur les valeurs de leur pente. Le mélange BM+KI influe donc très peu sur le mécanisme de réduction du proton.
- L'addition du KI fait croître le taux d'inhibition pour atteindre une valeur maximale qui est de l'ordre de 97% à 5x10⁻³ M BM. Par contre elle a été de 95 % en son absence. Ceci indique l'existence d'un effet de synergie entre le BM et le KI.
- les valeurs de la résistance de polarisation augmentent en comparaison avec celles relatives à BM seul ou à KI seul. Ceci met en évidence l'effet de synergie entre le BM et les ions Γ.

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

Le paramètre de synergie S pour différentes concentrations de l'inhibiteur en milieu acide est évalué en utilisant l'équation proposé par Aramaki et Hackerman [56] :

$$S = \frac{1 - P_{1,2}^{cal}}{1 - P_{1,2}^{mes}} \quad (IV.10)$$

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

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

$$P_{1,2}^{cal} = (P_1 + P_2) - (P_1 \times P_2) \quad (IV.11)$$

et

$$P_{1,2}^{mes} = 1 - i_{1,2} / i_0 \quad (IV.12)$$

où $P_1 = 1 - i_1 / i_0$, $P_2 = 1 - i_2 / i_0$ et i_1 est la densité du courant de corrosion en présence du BM seul, i_2 est celle en présence de Γ^- seul, $i_{1,2}$ est celle mesurée en présence de BM en combinaison avec Γ^- , i_0 est celle correspondant à l'acide seul.

L'expression de S peut être simplifiée comme suit :

$$S = \frac{i_1 i_2}{i_{1,2} i_0} \quad (IV.13)$$

Notons qu'Aramaki a souligné que, si $S < 1$, on est en présence d'une adsorption compétitive, et si par contre $S > 1$, une adsorption coopérative se produit. Les valeurs obtenues dans cette étude sont données dans le Tableau IV.10

Tableau IV.10 Paramètre de synergie pour différentes concentrations du BM.

Con. BM (M)	5×10^{-4}	$7,5 \times 10^{-4}$	10^{-3}	$2,5 \times 10^{-3}$	5×10^{-3}
S	0,33	0,40	0,41	0,37	0,33

Nous remarquons que toutes les valeurs de S sont inférieures à l'unité. Ce résultat montre que l'inhibition de la corrosion de l'acier par le mélange (BM+KI) est due à l'action compétitive entre les composés. Ce résultat est légitime vu le taux d'inhibition élevé des deux composés.

IV.4.3 Effet 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 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 BM à 5×10^{-3} M en combinaison avec KI à 0,25 %, à différentes températures dans l'intervalle de 25-50°C.

Les courbes de polarisation de l'acier sans et avec ajout des additives sont représentées sur les Figures IV.13 et IV.14, à partir desquelles nous pouvons remarquer que :

Les courbes de polarisation de l'acier sans et avec ajout des additives sont représentées sur les Figures IV.13 et IV.14, à partir desquelles nous pouvons remarquer que :

- 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 le même mécanisme d'activation pure dans tout le domaine de température étudié.
- Le potentiel de corrosion de l'acier, E_{corr} reste pratiquement inchangé lorsque la température augmente et ceci pour toutes les solutions étudiées. Cependant un déplacement vers les valeurs positives est remarqué pour le mélange (BM+KI).

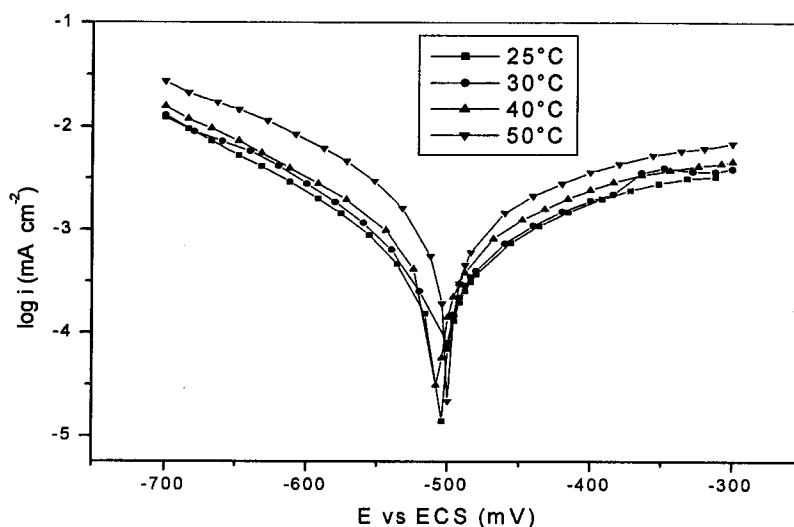


Figure IV.13 Effet de la température sur les courbes de polarisation de l'acier en milieu H_2SO_4 0,5 M en présence de KI à 0,25 %.

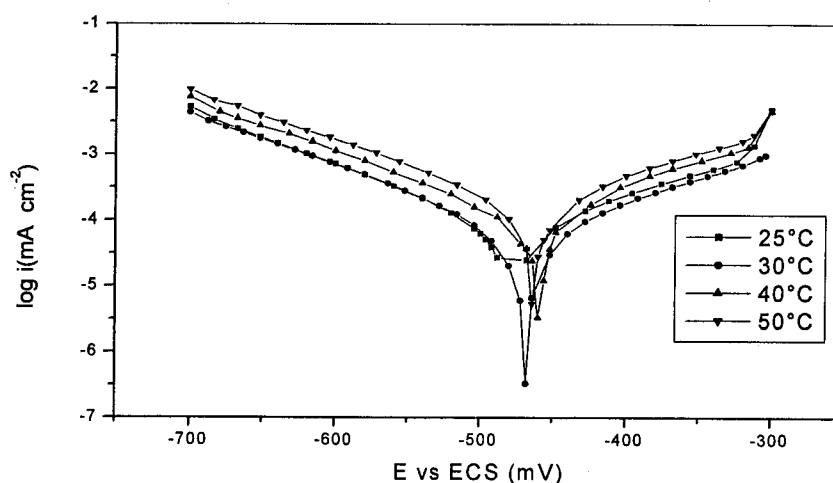


Figure IV.14 Effet de la température sur les courbes de polarisation de l'acier en milieu H_2SO_4 0,5 M en présence du BM $5 \times 10^{-3} M$ + KI 0,25%

Les valeurs de la densité de courant de corrosion et du potentiel de corrosion de l'acier dans H₂SO₄ 0,5 M en absence et en présence des différents additives en fonction de la température sont données dans le Tableau IV.11

Tableau IV.11 influence de la température sur les paramètres électrochimiques de l'acier en milieu H₂SO₄ 0,5 M en absence et en présence des additives.

Additives	Blanc		KI 0.25%		BM 5x10 ³ M + KI0.25%	
	T (K)	E _{corr} mV/ECS	i _{corr} mA/cm ²	E _{corr} mV/ECS	i _{corr} mA/cm ²	E _{corr} mV/ECS
298	-503	1,20	-498	0,338	-491	0,048
303	-498	1,96	-498	0,380	-471	0,051
313	-494	3,31	-503	0,620	-458	0,072
323	-491	6,76	-494	1,238	-462	0,121

Au regard des résultats regroupés dans ce tableau nous remarquons que quelque soit le milieu, la densité de courant de corrosion augmente avec la température.

La Figure IV.15 montre la variation du logarithme de la densité du courant en fonction de l'inverse de la température et que cette variation est sensiblement linéaire (les coefficient de corrélation varient de 0.978-0.999 en absence et en présence du KI et de BM+KI). Nous constatons que les courbes $\log i_{corr} = f(1/T)$ suivent la loi d'Arrhénius :

$$i_{corr} = k \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (IV.14)$$

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

Les valeurs de E_a trouvée en présence des inhibiteurs (KI ou BM+KI) sont inférieures par rapport à celle de la valeur trouvée pour H₂SO₄ 0,5 M sans inhibiteurs et qui est de l'ordre de 52,5 kJ/mol. Cette diminution peut être attribuée à la chimisorption de ces composés sur la surface de l'acier.

Tableau. 12 Valeurs de l'énergie d'activation apparente de la corrosion de l'acier dans H₂SO₄ 0,5 M en absence et en présence de différents ajouts.

Milieu	Ea (kJ.mol ⁻¹)
H ₂ SO ₄ 0,5 M	52,57
BM 5x10 ⁻³ M	42,75
KI 0,25%	42,27
BM 5x10 ⁻³ M + KI 0,25%	29,59

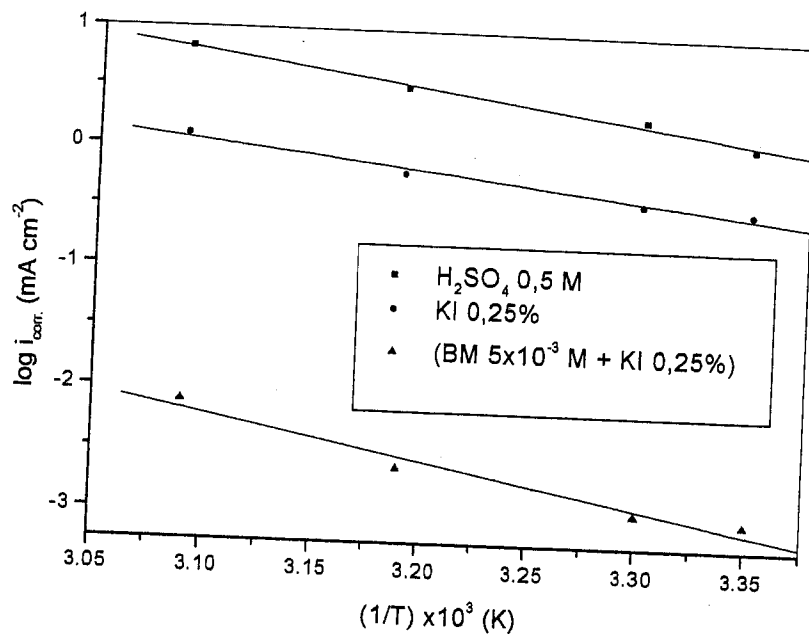


Figure IV.15 Droites d'Arrhénius sans et avec ajout du KI seul et du mélange (BM+KI).

IV.4.4 Isotherme d'adsorption

La détermination du type d'isotherme d'adsorption correspondant à l'adsorption de l'inhibiteur sur l'interface métal/électrolyte fournit beaucoup d'information concernant le processus d'adsorption, puisqu'elle permet de déterminer des quantités telles que l'énergie libre d'adsorption (ΔG_{ads}). Cependant pour tracer une isotherme d'adsorption, le taux de recouvrement θ relatif à chaque concentration de l'inhibiteur doit être préalablement déterminé. Ce dernier est déterminé par le rapport $P\%/100$, et il est évalué à partir des mesures de polarisation.

Sur la Figure IV.16, nous avons représenté l'évolution de C/θ en fonction de la concentration de l'inhibiteur (BM+KI). Nous remarquons, que la courbe $C/\theta = f(C)$ se présente sous forme d'une droite caractérisant l'isotherme d'adsorption de Langmuir d'équation :

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{k} + C \quad (IV.15)$$

avec

$$K = \frac{1}{55,5} \exp\left(\frac{-\Delta G_{ads}}{RT}\right) \quad (IV.16)$$

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

La valeur de K constante d'équilibre d'adsorption, calculé dans ce cas est de l'ordre $1,18 \cdot 10^5$ L/mol. La valeur assez élevée de K suggère la nature chimisorptive de l'adsorption [57]. De plus, en comparant cette valeur avec celle dans le cas du BM seul ($1,26 \cdot 10^4$ L/mol), on constate que le mélange (BM+KI) est plus fortement adsorbé que le BM 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.

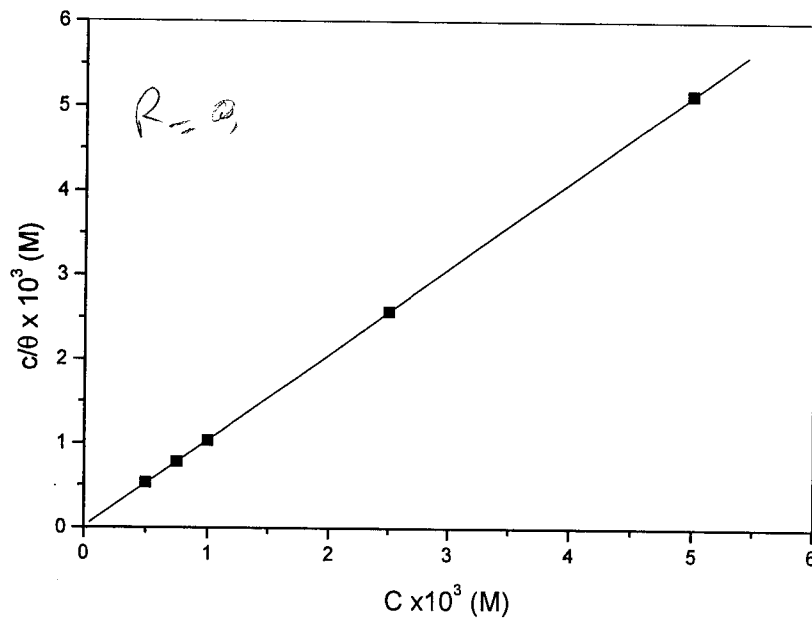
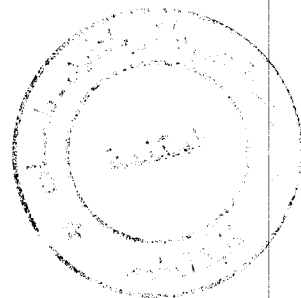


Figure IV.16 Modèle de l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption du mélange (BM+KI) sur l'acier XC38 dans H₂SO₄ 0,5 M (courbes de polarisation).

Conclusion

Nous avons étudié l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone sur XC38 en milieu H_2SO_4 0.5 M par le bleu de méthylène (BM), ainsi que l'effet des ions Γ^- . Les conclusions suivantes peuvent être tirées :

- Le BM s'est avéré un bon inhibiteur de corrosion de l'acier. Son efficacité inhibitrice augmente avec la concentration et atteint 92,16 % à $5 \times 10^{-3} \text{M}$.
- Des effets de synergie ont été observés entre le BM et les ions Γ^- . L'addition de KI à la solution fait augmenter sensiblement l'efficacité inhibitrice du BM.
- L'étude de polarisation a montré que l'ajout du BM seul ou en combinaison avec KI ne change pas le mécanisme de décharge des protons H^+ . Cependant en présence du KI une action anodique est apparue.
- L'adsorption du BM, seul et en présence de KI, à la surface de l'acier suit le modèle de l'isotherme de Langmuir.
- la température a une influence négative sur l'efficacité inhibitrice du BM aux faibles concentrations (0,5 -1 mM), par contre son action est positive aux fortes concentrations (5mM). Cependant en présence du KI elle montre un léger effet.
- Les résultats déterminés par les différentes techniques sont en bon accord.



Références

- [1] A.I.Onuchukwu, *Matr .Chem.Phys.*, 20(1988)323.
- [2] N.Hackerman, *Trans.N.Y.Acad.Sci.*, 5(1945)7.
- [3] D.W.Deberry, G.R.Peyton, W.S.Clark, *Corrosion*, 40(1981)250.
- [4] B.G.Ateya, B.E.El-Anadouli, E.M.A.El-Nizamy, *Bull.Chem.Soc.Jpn.*, 54(1981)3157.
- [5] E.E.Obenso, *Mater.Chem.Phys.*, 71(2002)62.
- [6] H.Ashassi-Sorkhabi, S.A.Nabawi-Amin, *Acta Chim. Slov.*, 47(2000)587.
- [7] G.K.Gomma, *Mater.Chem.Phys.*, 55(1988)241.
- [8] O.Ikeda, F.Goto, H.Tamura, *Bull.Chem.Soc.Jpn.*, 54(1981)3146.
- [9] C.Chakrabarty, M.M.Sigh, P.N.S.Yadov, C.V.Agrawal, *Tran.SAET.*, 18(1983)15.
- [10] E.E.Oguzie, C.Unaegbu, C.E.Ogukwe, B.N.Okolue, A.I.Onuchukwu, *Mater,Chem.Phys.*, 84(2004)364.
- [11] E.S.Ferriera, C.Giacomelli, F.C.Giacomelli, A.Spenelli, *Mater.Chem.Phys.*, 83(2004)129.
- [12] G.K.Gomma, M.H.Wahdan, *Bull.Chem.Soc.Jpn.*, 67(1994)
- [13] I.Lukuvists, E.Kalman, F.Zuchi, *Corrosion*, 57(2001)3.
- [14] N.Hackerman, E.L.Cook, *J.Electrochem. Soc.*, 97(1950)2.
- [15] E.Ahlberg, M.Fril, *Electrochim.Acta*, 34(1989) 1900.
- [16] A.A.Hosary, R.M.Salah, *Progress in the understanding and prevention of corrosion, Institute Mater.*, 2(1993) 911.
- [17] S.M.Beloglazow, *Progress in the understanding and prevention of corrosion, Institute Mater.*, 2(1993) 006.
- [18] B.I.Ita, C.A.Edem, *Global Journal of Pure and Applied Sciences*, 6(2000)239.
- [19] E.E.Obenzo, *Nigerian Journal of Chemical Research*, 6(2001)8.
- [20] J.M.Pandya, S.D.Joshi, M.V.Hathi, G.D.Acharya, *Asian Journal of Chemistry*, 13(2002)158.
- [21] P.B.Tandal, B.N.Oza, *J.Electrochem. Soc.Ind.*, 51(2002)105.
- [22] A.A.Ismail, S.H.Samad, E.M.Fayyad, *Egyptian Journal of Chemistry*, 47(2004)487.
- [23] E.E.Ebenzo, E.E.Oguzie, *Materials Letters*, 59(2005)2163.
- [24] E.E.Oguzie, *Materials Letters*, 59(2005)1076.
- [25] E.E.Oguzie, G.N.Onnohu, A.I.Onuchukwu, *Mater.Chem.Phys.* 89(2005)305.
- [26] E.E.Oguzie, E.E.Ebenzo, *Pigment and Resin Technology*, 35(2006)30.
- [27] E.E.Ebenzo, *Bull. Electrochem*, 19(2003)209.
- [28] L.H.Madkour, R.M.Issa, I.M.El-Gharabawy, *J.Chem.Res. Synop.*(1999)408.
- [29] A.I.Onuchukwu, G.N.Njemanze, *J.Chem.Soc.Nig.*, 22(1997)159.
- [30] E.E.Oguzie, B.N.Okolue, A.I.Onuchukwu, *Mater. Chem. Phys.*, 87(2004)394.

- [31] K.Juntter, *Electrochim.Acta*, 35(1990)1501.
- [32] W.Scheider, *J.Phys.Chem.*, 79(1974)127.
- [33] M.Schweickert, W.J.Lorenz et H.Fiedburg, *J.Electrochem.Soc.*, 127(1980)1693.
- [34] K.F.Kaled, *Electrochim.Acta*, 48(2003)2493.
- [35] M.S.Morad, *Corros.Sci.*, 42(2000)1307.
- [36] P.Zolowski, *J.Electroanal.Chem.*, 443(1988)149.
- [37] D.A.López, S.N.Simison, S.R.de Sánchez, *Electrochim.Acta*, 48(2003)845.
- [38] R.de Levie, *J.Electroanal.Chem.*, 261(1989)1.
- [39] J.Crus, T.Pandiyan, E.E.García.Ochoa, *J.Electroanal.Chem.*, 583(2005)8.
- [40] S.Martinez, M.Metikoš-Hucović, *J.Appl.Electrochem.*, 33(2002)1137.
- [41] X.Wu, H.Ma, S.Chen, Z.Xu, A.Sui, *J.Electrochem.Soc.*, 146(1999)1847.
- [42] H.Ma, X.Cheng, G.Li, S.Chen Z.Quan, S.Zhao, L.Niu, *Corros.Sci.*, 42(2002)1669.
- [43] G.Schmitt et K.Bedbur, in *Proceeding of the 9th International Congress on Metallic Corrosion*, Toronto, Canada, 1984, P.112.
- [44] M.Bartos et N.Hackerman, *J.Electrochem.Soc.*, 139(1992)3428.
- [45] A.Friganie, M.Tassinari, L.Meszaros et G.Trabenelli, *Corros.Sci.*, 32(1991)903.
- [46] F.Bentiss, M.Bouanis, B.Mernari, M.Traisnel et M.Lagrenée, *J.Appl.Electrochem.*, 32(2002)671.
- [47] S.S.AbdElRehim, M.A.M.Ibrahim, K.E.Khlid, *Mater.Chem.Phys.*, 70(2001)269.
- [48] A.M.Al-Mayouf, *Corros.Prevention Control*, 6(1996)70.
- [49] M.P.Soriaga, A.T.Hubbard, *J.Electroanal.Chem.*, 165(1984)79.
- [50] M.T.Makhoy, G.K.Gomma, M.H.Wahdan, Z.H.Khalid, *Mater.Chem.Phys.*, 40(1995)119.
- [51] A.Frigani et G.Trabenelli, *Corrosion*, 55(1999)653.
- [52] D.J.Shaw, *Introduction to Colloid and Surface chemistry*, Butterworth, London, 1966.
- [53] S.Toshima, T.Uchida, *Electrochim.Acta*, 15(1970)1717.
- [54] K.F.Khaled, *Appl.Surf.Sci.*, 236(2004)307.
- [55] A.Popova, M.Christov, *Corros.Sci.*, 48(2006)3208.
- [56] K.Aramaki, N.Hackerman, *J.Electrochem.Soc.*, 116(1969)58.
- [57] R.F.V.Villemil, P.Corio, J.C.Rubin et S.M.L.Agostinho, *J.Electrochem.Soc.*, 535 (2002) 75.

Conclusion Générale

Le travail que nous avons réalisé a porté sur l'étude de l'influence de deux indicateurs colorés sur l'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 en milieu acide sulfurique 0,5 M. Ces composés présentent un certain nombre de caractéristiques, notamment la présence des électrons π délocalisés du cycle aromatique et des hétéro atomes tels que l'atome d'azote, d'oxygène et du soufre.

L'étude que nous avons menée a été effectuée en faisant appel aux méthodes électrochimiques transitoires (spectroscopie d'impédance électrochimique) et quasi-stationnaires (polarisation linéaire et potentiodynamique) ainsi qu'à la méthode gravimétrique.

Les résultats obtenus ont révélé que les composés testés sont performants contre la corrosion de l'acier en milieu H_2SO_4 0,5 M et que leur efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de leur concentration pour atteindre une valeur optimale qui est de 79 % pour le rouge de méthyle et 92 % pour le bleu de méthylène. Par ailleurs, la même étude a mis en évidence l'effet positif des ions I^- en combinaison avec les deux composés. Cet effet s'est avéré plus important avec le rouge de méthyle qu'avec le bleu de méthylène.

L'étude de l'effet de la température a montré qu'elle influe négativement sur l'efficacité inhibitrice du rouge de méthyle, par contre nous avons remarqué que l'augmentation de la température dans l'intervalle 25 -50° C a été bénéfique pour le mélange (RM+KI). D'un autre côté, pour le bleu de méthylène, l'augmentation de la température a révélé que pour les concentrations inférieures à 5 mM il y a une diminution de l'efficacité inhibitrice qui par ailleurs augmente pour une concentration égale à 5 mM. Ce résultat nous laisse penser que l'élévation de la température intervient sur le mécanisme d'adsorption de ce composé.

Concernant le mode d'adsorption sur la surface de l'acier, les résultats trouvés ont vérifié le modèle de Langmuir et cela pour tous les composés étudiés en milieu H_2SO_4 0,5 M.

En conclusion, l'étude réalisée a montré que le bleu de méthylène est plus efficace que le rouge de méthyle à cause probablement de la présence de l'atome du soufre dans la structure du bleu de méthylène.

En fin il est souhaitable que cette étude soit poursuivie en faisant appel par exemples aux techniques de caractérisation de surface et ceci afin de vérifier la nature de l'adsorption des composés testés sur la surface du métal.