



Année Universitaire : 2014-2015

**Master Sciences et Techniques : CMBA  
Chimie des Molécules Bio Actives**



**MEMOIRE DE FIN D'ETUDES**

Pour l'Obtention du Diplôme de Master Sciences et Techniques

**Contribution à l'étude de l'inhibition de la corrosion de  
l'acier doux C38 en milieu chlorhydrique molaire par un  
dérivé de la mercaptobenzimidazole**

**Présenté par:**

EL BOUKILI Abdelkamel

**Encadré par:**

- ✓ Pr. SFAIRA Mouhcine
- ✓ Pr. EL HADRAMI El Mestafa

**Soutenu Le 24 juin 2015 devant le jury composé de:**

- Pr. OUAZZANI Fouad
- Pr. KANDRI RODI Youssef
- Pr. MCHARFI Mohammed
- Pr. EL HADRAMI El Mestafa
- Pr. SFAIRA Mouhcine
- 

**Stage effectué au :** Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux, de Modélisation et d'Environnement  
(LIMME)



Mémoire de fin d'études pour l'obtention du Diplôme de Master Sciences et Techniques



**Nom et prénom:** EL BOUKILI Abdelkamel

**Année Universitaire :** 2014/2015

**Titre: Contribution à l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux C38 en milieu chlorhydrique molaire par un dérivé de la mercaptobenzimidazole**

## Résumé

Dans le présent travail, nous nous sommes assignés de suivre l'étude, moyennant des techniques gravimétriques et électrochimiques, de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux C38 par le 2-(but-3-yn-1-ylsulfanyl)-1H-benzimidazole dans HCl 1 M. Les résultats de perte de masse et ceux des études électrochimiques (stationnaire et transitoire) présentent une bonne concordance.

L'examen de cet inhibiteur, dénommé BYMB, montre qu'il agit efficacement contre la corrosion du C38 aux différentes concentrations explorées dans la solution corrosive HCl molaire. BYMB forme un film et constitue ainsi une bonne barrière contre l'infiltration de l'électrolyte à la surface métallique. L'efficacité inhibitrice de ce composé augmente avec sa concentration pour atteindre 97% à la concentration optimale de  $10^{-3}$  M. L'effet de la température est très peu perceptible de par la légère diminution de l'efficacité qui devient 93% à 55 °C.

BYMB manifeste, à l'issue des courbes de polarisation stationnaires, un caractère mixte d'inhibition affectant à la fois les branches cathodiques et anodiques et agissant par simple adsorption en bloquant les sites actifs de la surface de l'acier. BYMB retarde à la fois la décharge du proton aussi bien que la dissolution du métal. Les diagrammes d'impédance électrochimique attestent d'un mode d'adsorption du BYMB qui prend de plus en plus de l'ampleur avec la concentration par l'augmentation de la résistance de transfert de charges accompagnée de la diminution de la capacité de la double couche. Ce résultat traduit

La confrontation des études thermodynamique et cinétique permet d'avancer que l'adsorption est de nature double (physisorption et chimisorption) avec une prédominance chimique tout en suivant le modèle de l'isotherme de Langmuir.

**Mots clés :** Corrosion acide, inhibition, dérivé mercaptobenzimidazole, acier C38.

## Dédicace

A mes chers parents,

A mes sœurs,

A mes amis,

A ceux que j'aime,

A l'ouverture d'esprit

**EL BOUKILI Abdelkamel**

# Remerciements

Ce travail de mémoire de master a été réalisé au Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux, de Modélisation et d'Environnement (LIMME), de la Faculté des Sciences Dhar El Mahraz (FSDM - Fès.).

Je tiens à remercier particulièrement mes professeurs encadrants **Pr. SFAIRA Mouhcine**, Directeur du laboratoire d'accueil LIMME, et **Pr. EL HADRAMI El Mestafa** de m'avoir fourni le long de ce stage, tous les conseils, les remarques et les encouragements qui m'ont été d'une importance capitale pour mener à bien ce travail.

Je tiens à remercier également mes Professeurs **OUAZZANI Fouad**, **KANDRI RODI Youssef** et **MCHARFI Mohammed** de l'intérêt qu'ils ont bien voulu porter à mon travail en acceptant de participer au jury de ce mémoire de fin d'études.

Merci également à tous les enseignants ayant efficacement contribué à ma formation le long de mon cursus universitaire.

Ma profonde gratitude aux doctorants et doctorantes de leur assistance pendant la période du stage. Je tiens à citer mon ami **Majid DRIOUCH**, à qui je resterai très redevable.

# LISTE DES FIGURES

- Figure I.1.** Etapes réactionnelles lors de la corrosion d'un métal en milieu liquide
- Figure I.2.** Formation des couches barrières a) cathodiques et b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.
- Figure I.3.** Modes d'adsorption des inhibiteurs organiques sur une surface métallique : (1) Adsorption simple ; (2) Chélation de surface ; (3) Pontage de surface ; (4) Adsorption en multicouche.
- Figure II.1.** Schéma de principe d'un montage à 3 électrodes : ET : électrode de travail ; ER : électrode de référence et CE : contre électrode
- Figure II.2.** Capillaire de Luggin
- Figure II.3.** Courbe Intensité-potential relative au métal M dans une solution contenant Red/Oxz+ (Contrôle par un processus de transfert de charges); en pointillés: courbes de polarisation partielles anodique et cathodique.
- Figure II.4.** Courbes de polarisation en coordonnées semi-logarithmique et droites de Tafel d'un système redox à l'équilibre en l'absence d'une limitation par le transport de matière.
- Figure II.5.**  $i = f(-E)$  dans le cas d'une diffusion pure
- Figure II.6.**  $i = f(-E)$  dans le cas d'une cinétique mixte
- Figure II.7.** Mesure de  $I_{corr}$  par la méthode de la résistance de polarisation [25]
- Figure II.8.** Application d'une perturbation en tension  $E(t)$  et obtention d'une réponse en  $I(t)$
- Figure II.9.** Circuit électrique équivalent proposé pour l'interface métal/électrolyte lors de l'adsorption d'un film inhibiteur (transfert de charge) ; ET : électrode de travail ; ER : électrode de référence.
- Figure II.10.** Diagramme d'impédance dans la représentation de Nyquist [27]
- Figure II.11.** Diagramme d'impédance et le CEE dans le cas d'une cinétique d'activation pure [27]
- Figure II.12.** Diagramme d'impédance dans le cas d'une activation-diffusion [27]
- Figure II.13.** Diagramme d'impédance dans le cas d'une diffusion pure [27]
- Figure II.14.** Déphasage  $\alpha$  observé au niveau du repère du spectre : (a) Cas idéal, en théorie pour une surface uniformément accessible, (b) Spectre obtenu dans la plupart des cas pratiques.

**Figure II.15.** Inhomogénéités à la surface de l'acier, observées après immersion de l'électrode dans l'électrolyte.

**Figure II. 16.** Circuit électrique équivalent proposé pour l'interface métal/électrolyte lors de l'adsorption d'un film inhibiteur

**Figure II.17.** Diagramme d'impédance correspondant à l'interface métal/électrolyte après adsorption et formation d'un film à la surface.

**Figure II.18.** Circuit électrique équivalent proposé pour l'interface métal/électrolyte après adsorption et formation d'un film à l'interface

**Figure II.19.** Schéma de l'interface électrode/électrolyte, avec la présence d'un film inhibiteur poreux

**Tableau III.1.** Teneur en masse des impuretés présentes dans l'acier ordinaire étudié

**Tableau III.2.** Résultats gravimétriques de la corrosion de l'acier doux en absence et en présence de l'inhibiteur BYMB à différentes concentrations et à 298 K après 6h d'immersion dans HCl 1M.

**Figure III.3.** Schéma du montage expérimental

**Figure III.4.** Courbes de polarisation de l'acier doux dans HCl 1M en absence et en présence de l'inhibiteur BYMB à différentes concentrations et à 298 K.

**Tableau III.5 :** Valeurs des paramètres électrochimiques évaluées à partir de la branche cathodique des courbes I-E en absence et en présence de l'inhibiteur BYMB à différentes concentrations et à 298 K.

**Figure III.6 :** Diagrammes d'impédance électrochimique à circuit ouvert après 30 min d'immersion ; acier doux/HCl 1M en absence et en présence de l'inhibiteur BYMB à différentes concentrations et à 298 K.

**Tableau III.7 :** Paramètres électrochimiques de l'interface acier doux/HCl 1M en absence et en présence de l'inhibiteur BYMB à différentes concentrations et à 298 K

**Figure III.8 :** Courbes de polarisation stationnaires à différentes températures relatives au comportement de l'acier doux dans HCl 1M seul.

**Figure III.9 :** Courbes de polarisation stationnaires à différentes températures relatives au comportement de l'acier doux dans HCl 1M en présence de (a) 10<sup>-3</sup>M et (b) 10<sup>-4</sup>M et (c) 10<sup>-5</sup>M et 10<sup>-6</sup>M d'inhibiteur BYMB

**Tableau III.10:** Efficacités inhibitrices et paramètres électrochimiques de l'acier dans HCl 1 M en l'absence et en présence du BYMB à différentes concentrations et à différentes températures.

**Figure III.11.** Evolution en fonction de la température, du taux d'inhibition de la corrosion de l'acier C38 par BYMB à différentes concentrations dans HCl 1 M, obtenu par polarisation potentiodynamique

**Figure III.12 :** Droites d'Arrhenius calculés à partir des courbes de polarisation de l'acier doux dans HCl 1M sans et avec ajout de l'inhibiteur BYMB à différentes concentrations

**Tableau III.13 :** Valeurs des énergies d'activation

**Tableau III.14 :** Valeurs des énergies d'activation et des enthalpies d'activation

**Figure III.15 :** Variation de  $\ln(I_{corr} / T)$  en fonction de  $1000 / T$  dans HCl 1M sans et avec ajout de l'inhibiteur BYMB à différentes concentrations.

**Tableau III.16 :** Valeurs de l'enthalpie et de l'entropie d'activation

**Tableau III.17 :** Vérification du modèle de Langmuir

**Figure III.18 :** Courbes de l'isotherme d'adsorption de Langmuir pour l'acier doux dans HCl 1M en présence de BYMB à différentes concentrations et à différentes température.

**Tableau III.19 :** Vérification du modèle de Langmuir

# ABRÉVIATIONS

**BYMB**: 2-(but-3-yn-1-ylsulfanyl)-1H-benzimidazole.

**CPE** : Élément à phase constante.

**Cdc**: Capacité de la double couche

**ECS** : Electrode au Calomel Saturé.

**CEE** : Circuit électrique équivalent.

**SIE** : Spectroscopie d'impédance électrochimique

**Ecorr**: Potentiel de corrosion.

**Icorr**: Densité de courant de corrosion.

**Rt** : résistance de transfert de charge

**Re** : résistance électrolytique

**C<sup>inh</sup>** : concentration de l'inhibiteur

**η**: surtension d'électrode

**ba , bc**: Pentes de Tafel respectivement anodique et cathodique

**Z** : Impédance

**Re(Z), Im(Z)** : parties de l'impédance respectivement réelle et imaginaire

**Zw** : Impédance de Warburg

# TABLE DE MATIERE

Introduction générale.....	1
Chapitre I: Lutte contre la corrosion par l'utilisation d'inhibiteurs....	3
I. Généralités sur la corrosion des métaux et alliages.....	3
II. Inhibiteurs de corrosion.....	5
II.1. Historique.....	5
II.2. Définition.....	6
II.3. Conditions et domaines d'utilisation.....	6
II.4. Classes d'inhibiteurs.....	7
II.4.1. Classification selon la nature des molécules de l'inhibiteur.....	7
II.4.2. Classification selon le mécanisme d'action.....	8
II.4.3. Classification selon le domaine d'application.....	10
II.5. Comportement des inhibiteurs en milieu acide .....	10
II.5.1. Adsorption des inhibiteurs organiques.....	10
II.5.2. Mécanismes de protection de la surface métallique.....	14
II.5.3. Principaux inhibiteurs de la corrosion des métaux ferreux.....	15
III .Conclusion.....	16
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	17
Chapitre II Méthodes d'études de l'inhibition de la corrosion.....	20
I. Introduction.....	20
II. Méthode de mesure directe : La gravimétrie.....	20
II.1. Principe.....	20
II.2. Expression de la vitesse de corrosion $W_{corr}$ et unités .....	20
II.3. L'efficacité inhibitrice.....	21
II.4. Avantages et inconvénients de la gravimétrie.....	21
III. MÉTHODES INDIRECTES.....	21
III.1. Techniques stationnaires .....	21
III.1.1.Suivi du potentiel en circuit ouvert.....	21
III.1.2.Tracé des courbes de polarisation.....	22
III.1.3. Principe.....	22
III.1.4. Mode opératoire .....	23
III.1.5. Types de courbes de polarisation.....	24

III.1.5.1. Cinétique d'activation pure ou transfert de charge	24
III.1.5.2. Cinétique de diffusion ou transport de matière (polarisation de concentration).....	26
III.1.5.3. Cinétique mixte d'activation-diffusion.....	27
III.1.6. Méthode de la résistance de polarisation .....	28
III.1.7. Conclusion.....	29
III.2. Méthode électrochimique transitoire : la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	29
III.2.1. Principe.....	29
III.2.2. Impédance électrochimique interfaciale Z .....	30
III.2.3. Formes des diagrammes d'impédance .....	30
III.2.3.1. Cinétique d'activation pure.....	31
III.2.3.2. Cinétique mixte (activation-diffusion).....	31
III.2.3.3. Diffusion pure.....	32
III.2.4. Efficacité inhibitrice.....	32
III.2.5. Analyse d'un spectre d'impédance .....	32
III.2.6. Spectroscopie d'impédance électrochimique appliquée aux études sur les inhibiteurs de corrosion.....	33
IV. Conclusion.....	37
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	38
CHAPITRE III : ÉTUDE DE L'EFFET INHIBITEUR DU 2-(but-3-yn-1 ylsulfanyl)-1H-benzimidazole CONTRE DE LA CORROSION DE L'ACIER C38 EN MILIEU HCl 1M.....	39
I. Introduction.....	40
II. Conditions expérimentales.....	41
II.1. Matériau testé .....	41
II.2. Milieu corrosif .....	41
II.3. Inhibiteur testé.....	41
II.4. Etude de l'effet inhibiteur.....	42
III. Influence de la concentration sur l'efficacité inhibitrice.....	42
III.1. Etude gravimétrique.....	42
III.1.1. Dispositif expérimental.....	42

III.1.2. Mode opératoire.....	42
III.1.3. Expressions de $W_{corr}$ et $E_w\%$ .....	42
III.1.4. Résultats et discussion .....	43
III.1.5. Analyse des résultats.....	43
III.2. Etude électrochimique stationnaire.....	44
III.2.1. Influence de la concentration de l'inhibiteur.....	44
III.3. Etude électrochimique transitoire .....	47
IV. Effet de la température.....	51
IV.1. Variation de EI % avec la température .....	51
IV.2. Energie d'activation.....	55
IV.3. Enthalpie et entropie d'activation .....	57
IV.4. Isotherme d'adsorption .....	59
RÉFÉRENCE BIBLIOGRAPHIQUES.....	64
Conclusion générale .....	65

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

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

Le présent travail s'inscrit dans le cadre général des études expérimentales aussi bien que théoriques menées au niveau du laboratoire d'accueil (Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux, de Modélisation et d'Environnement (LIMME de la FSDM-Fès), sur l'inhibition de la corrosion des surfaces métalliques. C'est dans ce contexte que nous avons étudié l'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone ; le C38, par un composé organique nouvellement synthétisé, BYMB, dans l'acide chlorhydrique molaire. Pour y parvenir, nous

nous sommes servis des techniques électrochimiques stationnaire (polarisation potentiodynamique) et transitoire (spectroscopie d'impédance électrochimique) et la technique gravimétrique (perte de masse). Ces techniques nous ont permis de remonter à l'efficacité inhibitrice de notre inhibiteur, son mode d'action ainsi que certains paramètres propres liés à la dissolution du métal et d'autres relatifs à l'adsorption de l'inhibiteur étudié à la surface métallique.

La structure de ce mémoire traduit la démarche suivante :

- Les deux premiers chapitres sont consacrés à des généralités sur l'inhibition de la corrosion et les différentes méthodes d'évaluation du pouvoir inhibiteur de la corrosion que nous avons utilisées dans le présent travail.
- Le troisième chapitre traite les propriétés inhibitrices du BYMB contre la corrosion de l'acier au carbone C38 dans HCl 1M. L'étude a concerné :
  - ✚ L'influence de la concentration de l'inhibiteur sur les réactions électrochimiques partielles de la corrosion;
  - ✚ L'influence de la température sur l'efficacité inhibitrice de l'inhibiteur
  - ✚ La Mise en évidence du processus d'adsorption pour apporter des éléments de réponse aux interactions métal-inhibiteur.

Une conclusion générale résumera l'ensemble de cette étude de l'inhibiteur BYMB contre la corrosion de l'acier C38 en milieu acide HCl 1 M.

## I.Généralités sur la corrosion des métaux et alliages

Un métal conservé dans le vide ou ayant une surface parfaitement isolée reste stable indéfiniment. Si l'isolation est imparfaite, la surface du métal en contact avec le milieu ambiant peut dans certains cas subir des modifications. Dans ces conditions, le métal n'est en général plus stable, il devient sensible à la corrosion qui se manifeste sous des aspects (chimique, électrochimique ou bactérienne) et des morphologies (uniforme, localisée, etc.) très variés. Du latin *corrodere*, qui signifie ronger ou attaquer, la corrosion est définie comme étant « L'interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou du système technique dont ils font partie » [1]

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

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



où M : désigne le métal ;  $\text{Mn}^{n+}$  : l'ion correspondant ;

Red désigne l'espèce réduite ;  $\text{Ox}^{z+}$  : l'oxydant associé.

➡ Cette réaction d'oxydoréduction se compose de deux réactions partielles

anodique et cathodique :

✚ La réaction anodique correspond à la dissolution du métal :



✚ la réaction cathodique, quant à elle, varie suivant la nature des espèces oxydantes

Présentes en solution. Les phénomènes cathodiques les plus fréquemment rencontrés sont la réduction du proton  $\text{H}^{+}$  en milieu acide et la réduction de l'oxygène dans les milieux aérés (neutres

ou basiques).

Deux processus complémentaires interviennent ainsi dans la réaction électrochimique:

- le transfert électronique qui se produit à la surface de l'électrode dans la double couche (zone à partir de laquelle l'espèce est réactive vis-à-vis du métal, son épaisseur est de l'ordre du nanomètre).
- le transport de matière des espèces redox du sein de la solution jusqu'à la surface de l'électrode : ce transport peut avoir lieu par diffusion, convection et migration.

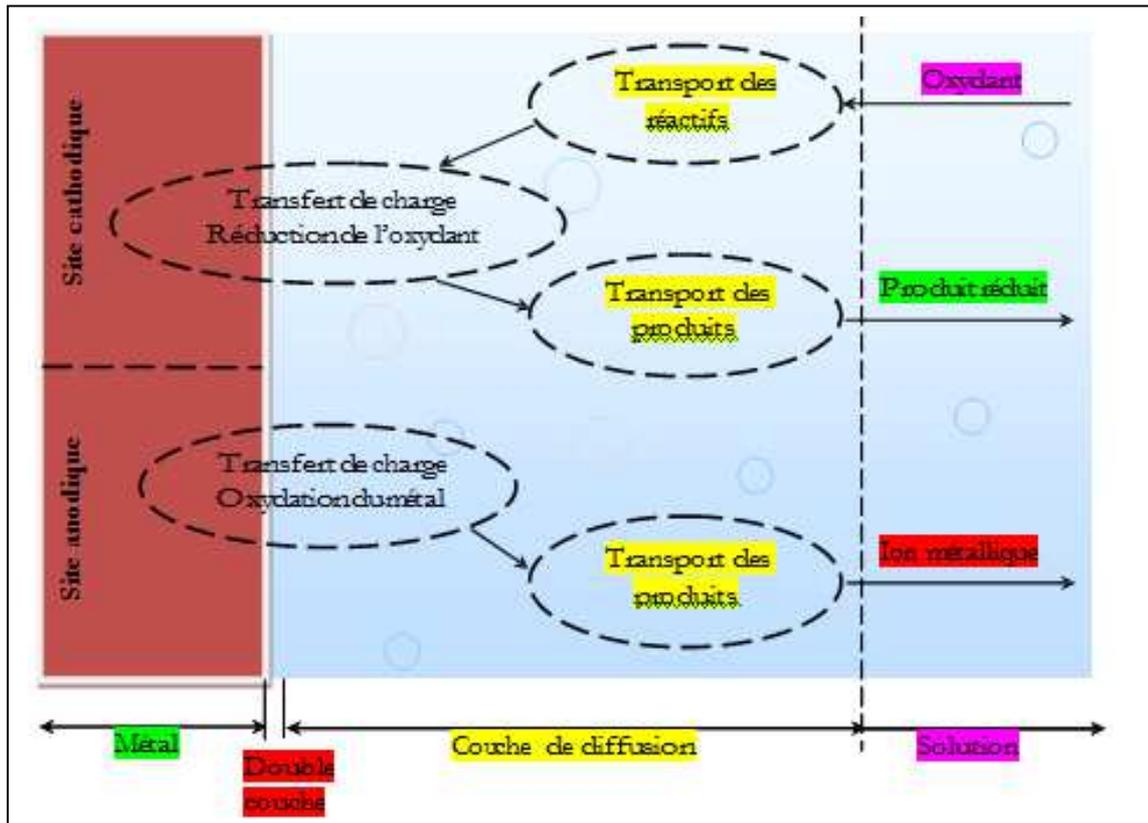


Figure I.1. Étapes réactionnelles lors de la corrosion d'un métal en milieu liquide.

D'un point de vue économique et environnemental, la corrosion est un phénomène qui est parfois utile lorsqu'il permet aux objets abandonnés dans la nature de se biodégrader ou lorsque la formation d'un produit de corrosion à la surface d'un matériau le protège d'une dégradation future. Mais dans la plupart des cas, ce phénomène est nuisible et coûte cher au niveau mondial par exemple, on estime que la corrosion détruit un quart de la production annuelle d'acier, ce qui représente 150 millions de tonnes par an ou encore 5 tonnes par seconde [3]

De plus, les pertes indirectes causées par la corrosion sont souvent supérieures aux pertes directes. En effet, le remplacement du matériel corrodé constitue pour l'industrie une charge financière très élevée à laquelle il faut ajouter le manque à gagner correspondant à l'arrêt nécessaire des installations pour effectuer les réparations. Si l'on doit par exemple arrêter une centrale

nucléaire pour intervenir sur un échangeur corrodé, le coût de l'intervention peut être faible comparé aux pertes de gains dues à l'interruption de la production. De même, pour remplacer un tuyau d'eau chaude noyé dans le mur en béton d'un immeuble, les frais de réparation dépassent largement le prix du composant. La corrosion des matériaux entraîne de surcroît un gaspillage de matières premières et d'énergie. Ces considérations justifient l'intérêt manifesté actuellement dans tous les domaines pour la lutte anticorrosion et aussi les nombreux travaux consacrés à l'étude de la corrosion.

## **II. Inhibiteurs de corrosion**

La prévention de la corrosion doit être envisagée dès la phase de conception d'une installation. En effet, des mesures préventives prises au bon moment permettent d'éviter de nombreux problèmes lorsqu'il s'agit de garantir une certaine durée de vie à un objet, notamment pour des industries telles que le nucléaire, l'industrie chimique ou l'aéronautique, où les risques d'accident peuvent avoir des conséquences particulièrement graves pour les personnes et l'environnement. Aujourd'hui très au point, la protection contre la corrosion comprend une panoplie de traitements intervenant sur le matériau lui-même (choix judicieux, formes adaptées, contraintes en fonction des applications, ...), sur la surface du matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface, ...) ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibiteurs de corrosion).

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

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

### **II.1. Historique**

Tout comme pour bien d'autres domaines, il est difficile de déterminer l'origine exacte de l'inhibition considérée comme une technologie à part. Les Romains connaissaient déjà la corrosion. Au premier siècle après Jésus-Christ, le grand naturaliste et historien romain, Pliny l'Ancien (23-79 après J.C.), mentionne des méthodes de protection pour éviter la corrosion du fer et du bronze: de l'huile ou du bitume pour le bronze, de la poix, du gypse ou de la céruse pour le fer. L'étude de la corrosion a débuté aux environs du 17<sup>e</sup> siècle, mais ce n'est qu'au cours du

19e siècle que l'on a étudié scientifiquement les moyens de lutter contre cette corrosion. En effet, il y a quelques décennies, il a été observé que le dépôt calcaire formé à l'intérieur des conduites transportant certaines eaux naturelles protégeait cette conduite; plutôt que d'améliorer sans cesse la résistance à la corrosion des conduites en agissant directement sur ces dernières, il s'est avéré plus pratique d'ajuster les concentrations minérales des solutions transportées, qui sont à l'origine des dépôts calcaires "protecteurs". En 1945, on comptait moins de 30 papiers traitant de l'inhibition. Dans un article de 1948, Waldrip se référait à un rapport datant de 1943 au sujet de sa discussion concernant la protection contre la corrosion des puits de pétrole [4]. De nombreux articles concernant l'inhibition ont été rédigés durant la période couvrant 1945 à 1954: ceux-ci traitaient entre autres de l'inhibition dans les domaines de l'aviation, des chaudières, des circuits de refroidissement, des moteurs diesel, des raffineries de pétrole, etc. Durant les cinquante dernières années, un nombre croissant de brevets, d'articles et autres ouvrages évoquant ce sujet a été recensé, témoignant d'un grand développement technologique en matière d'inhibition.

## II.2. Définition

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

## II.3. Conditions et domaines d'utilisation

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

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

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

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

#### II.4. Classes d'inhibiteurs

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

##### II.4.1. Classification selon la nature des molécules de l'inhibiteur

###### ❖ Inhibiteurs inorganiques

Les molécules inorganiques sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité ou en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. La quasi-totalité de ces molécules contiennent de l'oxygène dans leur formule [10-13]. Suivant qu'ils nécessitent plus ou moins d'oxygène dissous dans le milieu corrosif pour être efficaces, on les classe en inhibiteurs non passivants (sels d'acide faible et de base forte) ou en inhibiteurs passivants (nitrites et oxo-anions de type  $\text{MeO}_4^{x-}$ ). Les premiers agissent plutôt par formation d'un composé protecteur, précipité en surface, alors que les seconds agissent en aidant à la formation d'une couche d'oxyde homogène et isolante. Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement.

###### ❖ Inhibiteurs organiques

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en termes d'inhibiteurs de corrosion: leur utilisation est actuellement préférée à celle des inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. L'action inhibitrice de ces composés organiques, qui est généralement indépendante des processus anodiques et cathodiques de corrosion est liée à la formation par adsorption d'une barrière plus ou moins continue, mais d'épaisseur finie, qui empêche l'accès de la solution au métal. Ce mécanisme d'action sera développé plus en détail par la suite.

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

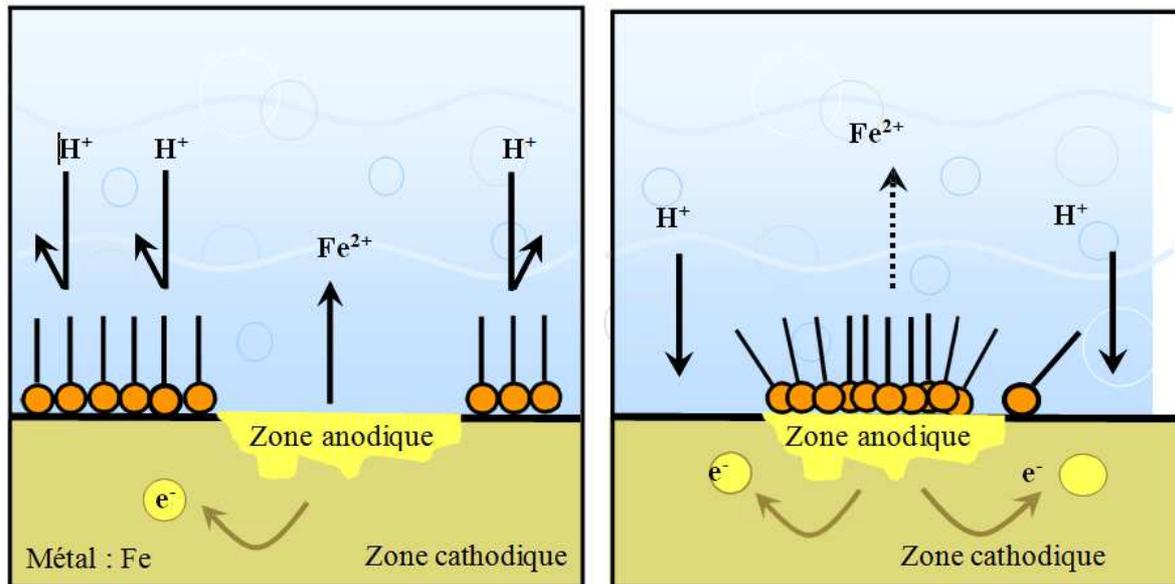
#### II.4.2. Classification selon le mécanisme d'action

Il n'existe pas de mode d'action unique des inhibiteurs de corrosion. Un même composé aura d'ailleurs souvent un mécanisme d'action qui sera fonction du système de corrosion (métal + solution) en présence duquel il se trouvera. Toutefois, et quel que soit le mécanisme exact par lequel chaque inhibiteur agit dans les conditions dans lesquelles il est placé, il existe un certain nombre de considérations de base valables pour tous les inhibiteurs: la corrosion étant un processus essentiellement électrochimique, l'action de l'inhibiteur ne peut se faire qu'au niveau d'une des étapes des réactions élémentaires (transport d'espèces en solution, formation d'intermédiaires superficiels, adsorption des espèces à la surface des phases solides, transfert de charges électroniques). L'intervention de l'inhibiteur dans le processus de transport des espèces électroactives (dioxygène, proton, produits de réaction) au sein de la solution étant peu probable, le mécanisme d'action d'un inhibiteur est donc le plus souvent à rechercher au voisinage immédiat de la surface métallique. Dans ce contexte, le mécanisme d'action d'un inhibiteur peut être considéré sous deux aspects: un aspect mécanistique (intervention dans les processus fondamentaux de la corrosion) et un aspect morphologique (intervention dans la structure interfaciale).

#### ❖ Mécanisme d'action électrochimique

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodique, cathodique ou mixte (regroupant alors les deux premières propriétés). L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique (figure I.2) qui

modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction du dioxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton  $H^+$  en milieu acide), voire les deux [15].



**Figure I.2.** *Formation des couches barrières a) cathodiques et b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.*

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

### ❖ Mécanisme d'action interfacial

Ce troisième mode de classement des inhibiteurs, les différencie à partir de leur mode de fixation sur la surface métallique [9]: Les inhibiteurs d'adsorption ou "d'interface" et les inhibiteurs dits "d'interphase". Les premiers sont plutôt observés en milieu acide et agissent en formant des films bidimensionnels de molécules par adsorption à la surface du métal alors que les seconds sont spécifiques des milieux neutres ou alcalins et forment des films

tridimensionnels qui intégrant les produits de dissolution du substrat [17-19].

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

#### II.4.3. Classification selon le domaine d'application

Les inhibiteurs de corrosion sont enfin souvent classés selon leur domaine d'application [3]. En milieu aqueux, les inhibiteurs pour milieu acide sont employés, entre autres, pour éviter une attaque électrochimique de l'acier lors du décapage. Dans l'industrie pétrolière, on les ajoute aux fluides de forage. Les inhibiteurs pour milieux neutres servent surtout à protéger des circuits de refroidissement. En milieu organique, de grandes quantités d'inhibiteurs de corrosion sont utilisées dans les lubrifiants pour moteurs et dans l'essence puisque ces liquides contiennent souvent des traces d'eau et des espèces ioniques qui peuvent provoquer une corrosion. Enfin, les inhibiteurs pour les phases gazeuses sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage: instrument de précision, composants électroniques, machines, etc. Il s'agit le plus souvent de composés organiques ayant une pression de vapeur élevée, notamment certaines amines.

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

### II.5. Comportement des inhibiteurs en milieu acide

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

#### II.5.1. Adsorption des inhibiteurs organiques

##### *a- Les différents types d'adsorption*

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

chimisorption. A ces deux types de liaisons entre l'espèce adsorbée et la surface métallique, il faut ajouter la possibilité de liaisons par l'intermédiaire d'électrons de la molécule d'inhibiteur, ainsi que la formation possible de complexes organométalliques de surface.

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

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

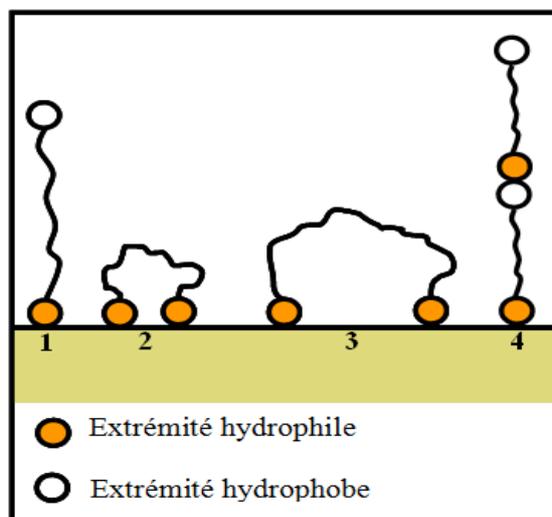
Les caractéristiques de la liaison électrostatique dépendent de la charge de la surface (qui est directement liée au potentiel de charge nulle du métal  $E_{zc}$ ) et de celle de l'inhibiteur. Ce dernier peut en effet exister sous forme moléculaire ou sous forme ionique dans le milieu corrosif. La forme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

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

paramètre important est alors la densité électronique autour d centre qui peut contribuer à renforcer l'effet donneur d'électrons de ce centre actif, donc à renforcer la liaison de covalence entre l'atome donneur et l'atome métallique. Pour la même raison, on explique que les amines cycliques sont en règle générale de meilleurs inhibiteurs que les amines aliphatiques. Une représentation schématique des modes d'adsorption des inhibiteurs organiques sur une surface métallique est donnée par la figure I.3

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

**Les complexes de surface** se forment à partir de composés organiques bi ou trifonctionnels (diamines, diphosphines, amino-alcools), les différents centres actifs s'adsorbant avec cyclisation de la molécule sur un ou plusieurs atomes métalliques de la surface (chélation ou pontage sur la figure I.3) [21,22]



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

### b. Isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption exprime la relation entre le taux de recouvrement d'une interface par l'espèce adsorbée et la concentration de l'espèce en solution [33,34]. Plusieurs modèles d'isothermes d'adsorption sont proposés dont trois sont les plus couramment utilisés, il s'agit de l'isotherme de Langmuir, isotherme de Temkin et celle de Frumkin.

### ❖ Isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir suppose que l'inhibiteur conduit à un recouvrement par une monocouche d'adsorption à la surface recouverte  $\theta$  et que la fraction non recouverte ( $1 - \theta$ ) réagit avec l'acide comme s'il n'y avait pas d'inhibiteur.

Le rapport  $(\theta / 1 - \theta)$  est lié à la concentration par l'équation de Langmuir :

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = K_{ads} C_{inh} \quad (1)$$

Où  $K_{ads}$  est la constante d'équilibre de la réaction d'adsorption,  $C_{inh}$  est la concentration de l'inhibiteur en solution.

Après un réarrangement, on trouve l'équation suivante :

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \quad (2)$$

Expérimentalement, la variation  $C_{inh} / \theta$  en fonction de  $C_{inh}$  est une droite de pente égale à l'unité.

Le taux de recouvrement peut être déterminé par :

$$\theta = 1 - \frac{V_{corr}}{(V_{corr})_0} \quad \text{Ou} \quad \theta = 1 - \frac{I_{corr}}{(I_{corr})_0}$$

Le modèle de Langmuir suppose qu'il existe à la surface un nombre fixe de sites. Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, comme on néglige les interactions entre les particules adsorbées, l'énergie d'adsorption est constante [35].

### ❖ Isotherme de Temkin

L'énergie libre d'adsorption de l'adsorbat est une fonction linéaire de  $\theta$  : les constantes de vitesse sont fonction de  $\theta$ . Il y a attraction ou répulsion entre espèces adsorbées. L'équation de l'isotherme est :

$$b C_{inh} = \frac{\exp(a\theta) - 1}{1 - \exp[-a(1 - \theta)]} \quad (3)$$

$b$  : coefficient d'adsorption ;  $\theta$  : taux de recouvrement de la surface par l'inhibiteur ( $0 < \theta < 1$ ) ;  $C_{inh}$  concentration de l'inhibiteur ;  $a$  : une constante d'interaction entre les particules adsorbées.

Il est en général très délicat de définir à quel type d'isotherme obéit le comportement d'un inhibiteur dans un système donné. On peut simplement souligner que l'adsorption à la surface hétérogène correspond le plus souvent à une isotherme de type Langmuir. Ces remarques doivent conduire à une grande prudence dans le maniement des taux de recouvrement.

### ❖ Isotherme de Frumkin

Ce type d'isotherme peut être exprimé par la relation :

$$\frac{\theta}{1-\theta} \exp(-f\theta) = K_{ads} C_{inh} \quad (4)$$

Où  $K_{ads}$  est la constante d'équilibre de la réaction d'adsorption,  $C_{inh}$  est la concentration en produit adsorbé et  $f$  est un paramètre relié à la variation de l'énergie libre d'adsorption avec  $\theta$ .

L'allure de la courbe  $\theta$  en fonction de  $\ln C$  a la forme d'un « S ».

Ce type d'isotherme dépend des interactions moléculaires dans la couche d'adsorption et le degré d'hétérogénéité de la surface. La constante  $K_{ads}$  est reliée à l'énergie d'adsorption par la relation suivante :

$$K_{ads} = \frac{1}{55.5} \exp\left(-\frac{\Delta G^{\circ}_{ads}}{RT}\right) \quad (5)$$

Il apparaît donc que l'isotherme de Frumkin peut être considérée comme le cas général, dont les isothermes de Langmuir (quand  $f = 0$ ) et Temkin (quand  $f \gg 0$ ) sont des cas particuliers.

### II.5.2. Mécanismes de protection de la surface métallique

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

Un effet de blocage non réactif de la surface, c'est-à-dire sans modification des réactions élémentaires anodiques et cathodiques sur les parties non recouvertes: Dans ce cas, l'inhibiteur n'intervient qu'en soustrayant une portion de la surface à l'une des réactions élémentaires, anodique ou cathodique, sans modifier l'énergie d'activation de ces réactions. Cela revient à diminuer la surface réactionnelle correspondante. L'effet de blocage peut être purement géométrique, sans préférence de l'adsorbat pour des sites particuliers de la surface (recouvrement neutre), ou être limité aux seuls sites actifs anodiques ou cathodiques. Une des conséquences intéressantes de la non-modification des réactions élémentaires anodique et cathodique de corrosion du métal en présence de l'inhibiteur est la conservation des pentes de Tafel correspondantes à ces réactions. L'identité des pentes de Tafel pour un système non inhibé et pour le même système en présence de l'inhibiteur est donc une indication du blocage non réactif de la surface.

Un effet énergétique, l'adsorption de l'inhibiteur s'accompagnant d'une modification des cinétiques réactionnelles (réduction cathodique ou dissolution anodique); l'adsorbat réactif peut

se comporter comme un catalyseur des réactions électrochimiques, sans subir de transformation, ou agir après décomposition par l'effet d'un processus redox pour former un produit qui peut être également prohibitif (inhibiteur secondaire).

### II.5.3. Principaux inhibiteurs de la corrosion des métaux ferreux

Les travaux de recherche publiés pendant les cinquante dernières années recensent des dizaines d'inhibiteurs de la corrosion des métaux ferreux. La très grande variété des produits, des milieux étudiés (acides, neutres ou alcalins, aérés ou désaérés) et des modes opératoires rend difficile leur systématisation. Toutefois, l'objet de notre travail étant l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un acier par un composé organique en milieu acide chlorhydrique, une revue de la littérature nous a permis de répertorier dans le tableau I.1 et de façon non exhaustive quelques uns des principaux inhibiteurs de la corrosion de l'acier dans ce milieu.

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

**Tableau I.1. Exemples d'inhibiteurs utilisés pour la protection de l'acier en milieu HCl.**

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

caractérise le ralentissement de la corrosion, c'est-à-dire la diminution du courant de corrosion (ou de la vitesse de corrosion) et peut être exprimée par l'équation :

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

$i_{corr}$  et  $i_{corr}^{inh}$  représentent respectivement les densités des courants corrosion en l'absence et en présence de l'inhibiteur. Il est possible d'accéder aux valeurs de ces courants de corrosion de manière expérimentale, plus précisément en se basant sur des dispositifs relevant d'études électrochimiques. C'est l'objet du prochain chapitre.

### III .Conclusion

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion métallique. Ils présentent l'originalité d'être le seul moyen d'intervention à partir du milieu corrosif, ce qui en fait une méthode de contrôle de la corrosion facile à mettre en œuvre et peu onéreuse, pour peu que le ou les produits utilisés soient d'un coût modéré. Les nombreuses études consacrées, depuis plus d'une cinquantaine d'années, à ces composés, ont abouti à proposer des produits ou des mélanges de produits précis correspondant à des systèmes de corrosion (couples métal- milieu corrosif) donnés. Chaque cas de corrosion reste cependant un cas particulier, et il est nécessaire de connaître les données de base de fonctionnement de ces inhibiteurs, leurs limites d'utilisation, leur toxicité particulière, pour pouvoir les utiliser avec une marge suffisante de sécurité.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Norme Internationale ISO 8044 (1999).
- [2] J. Benard, A. Michel, J. Philibert, et al, *Métallurgie générale*, Masson Editeurs (1969).
- [3] D. Landolt, *Corrosion et Chimie de Surface des Métaux*. Traité des matériaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1993).
- [4] H.E. Waldrip, *Corrosion*, 4, 12 (1948) 611.
- [5] NACE International 2007 Glossary of Corrosion Related Terms (www.nace.org).
- [6] C. Fiaud, *Inhibiteurs de corrosion*, Techniques de l'ingénieur, COR1005.
- [7] E.W. Flick, *Corrosion Inhibitors - An Industrial Guide* (2<sup>nd</sup> Edition), Noyes NP (1993).
- [8] Loyd W. Jones, *Corrosion and Water Technology for Petroleum Producers*, Oil & Gas Consultants International, Tulsa, Oklahoma (1988).
- [9] W.J. Lorenz, F. Mansfeld, *Proceedures of the 6th European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Ferrara, Italy, (1985) 23.
- [10] I.L. Rozenfeld, *Corrosion Inhibitors*, McGraw-Hill, New York (1981).
- [11] C.C. Nathan (Ed), *Corrosion Inhibitors*, NACE, Houston (1973).
- [12] M. Koudela, J. Sanchez, J. Augustinsky, *J. Electrochem. Soc.*, 129, 6 (1982) 1186.
- [13] G.H. Nancollas, *Corrosion*, 39, 3 (1983) 77.
- [14] C. Fiaud, C. Lemaître, N. Pebère. *Inhibiteurs de corrosion*. Dans : G. Beranger, H. Mazille, *Corrosion et Anticorrosion : pratique industrielle*, (Traité MIM - Série alliages métalliques), Hermès Science Publications, Lavoisier (2002) 245-266.
- [15] E. Schaschl, *Methods for evaluation and testing of corrosion inhibitors*, C.C. Nahan, Ed., NACE, Houston (1973) 28-41.
- [16] F. Moran, *Inhibiteurs de corrosion et traitement des eaux*, Techniques de l'ingénieur,
- [17] P. Lorbeer, W.J. Lorenz, *Electrochim. Acta*, 25 (1980) 375.
- [18] F. Mansfeld, M.W. Kendig, W.J. Lorenz, *J. Electrochem. Soc.*, 32 (1985) 290.
- [19] F.H. Karman, E. Kalman, I. Cserny et al, *Electrochim. Acta*, 43 (1998) 69.
- [20] N. Tsuji, K. Nozawa, *Corros. Sci.*, 42 (2000) 1523.
- [21] N. Hackerman, E.M. McCafferty, *Proceedures of the 5th International congress on metal corrosion*, Tokyo (1972) 542.
- [22] C. Fiaud, S. Bensarsa, et al, *Brit. Corr. J.*, 22 (1987) 109. [23] E. Bayol, K. Kayakırlmaz, M. Erbil, *Materials Chemistry and Physics*, 104 (2007)
- [24] J. Aljourani, K. Racissi, M.A. Golozar, *Corrosion Science*, 51 (2009) 1836.

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

## I. Introduction

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

## II. Méthode de mesure directe : La gravimétrie

### II.1. Principe

La gravimétrie repose sur la mesure directe de la perte de masse ( $m_i - m_f$ ) subie par un substrat de surface  $S$ , supposée homogène, pendant le temps  $t$  d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante.

L'attaque est supposée répartie uniformément sur la surface.

### II.2. Expression de la vitesse de corrosion $W_{corr}$ et unités

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

Où  $\Delta m = (m_i - m_f)$  étant la perte de masse exprimée en  $mg$ ,  $S$  étant la surface du substrat et  $t$  le temps de séjour du substrat dans la solution.

### Remarques

1) On définit aussi la vitesse de corrosion  $W'_{corr}$  comme étant l'épaisseur du substrat ayant été dégradée au cours du temps  $\Delta t$ . Comme  $\Delta m = \rho.S.e$  ( $\rho$  est la masse volumique du substrat) on aura :

$$W_{corr} = \rho . W'_{corr}.$$

2) On peut exprimer  $W_{corr}$  en  $A.cm^{-2}$  en utilisant la loi de Faraday :

$$I = \frac{n.m.F}{M\Delta t}$$

Où  $n$  est le nombre d'électrons échangés,  $m$  la masse du substrat attaquée,  $M$  la masse molaire du métal constituant le substrat,  $\Delta t$  étant le temps d'immersion et  $F=96500$  C/mol le Faraday.

### II.3. L'efficacité inhibitrice

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

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

Où  $W_0$  et  $W_{inh}$  représentent respectivement les valeurs de la vitesse de corrosion de l'acier après immersion en absence et en présence de l'inhibiteur.

### II.4. Avantages et inconvénients de la gravimétrie

↳ **Avantages** : matériel simple (balance analytique de précision à 0.1mg), facile à mettre en œuvre, ne nécessite pas plusieurs hypothèses.

↳ **Inconvénients** : La vitesse de corrosion mesurée est une vitesse moyenne; l'adhérence des produits de corrosion nécessite un décapage qui peut provoquer une attaque du métal; reproductibilité n'est pas toujours appréciable (son emploi impose les conditions d'une dissolution générale en l'absence de la formation d'une couche épaisse au cours de la corrosion ou de son inhibition) ; ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion.

#### Remarque

Rappelons que la gravimétrie est la méthode qui reflète au mieux le phénomène de la corrosion tel qu'il est dans l'état réel. Elle reste une méthode de base et de référence. Cependant pour assurer la validité des résultats obtenus, il est indispensable de compléter les essais gravimétriques par des mesures électrochimiques indirectes : stationnaire et transitoire.

## III. MÉTHODES INDIRECTES :

### III.1. Techniques stationnaires

Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans un état quasiment d'équilibre thermodynamique ; elles prennent en compte tous les couples redox dans la solution [11].

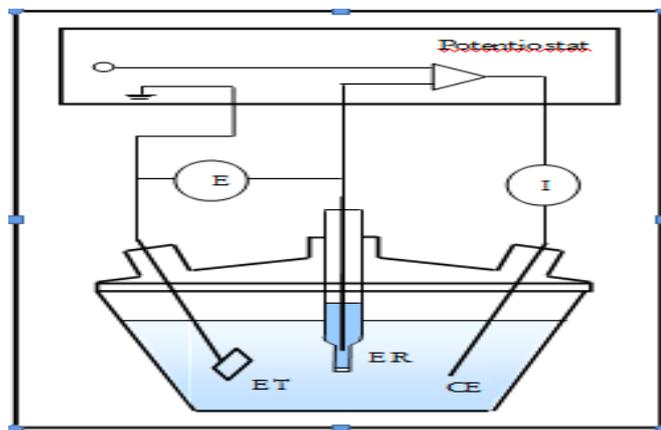
#### III.1.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert

Également désigné par potentiel d'abondant ou potentiel libre, il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable. Cette technique simple apporte des informations préliminaires sur la nature des processus en cours, à l'interface métal/électrolyte : corrosion, passivation,

### III.1.2. Tracé des courbes de polarisation

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

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



**Figure II.1.** Schéma de principe d'un montage à 3 électrodes : ET : électrode de travail ; ER : électrode de référence et CE : contre électrode

- CE : c'est une contre-électrode en platine.
- ER : c'est une électrode de référence au calomel saturée (ECS : schématisée par la séquence électrochimique  $\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{KCl}_{\text{saturé}}$ ) de potentiel constant (égal à  $+ 0,241 \text{ V}$  par rapport à l'électrode normale à hydrogène à  $298 \text{ K}$ ).
- ET : c'est une électrode de travail constituée d'un barreau d'acier ordinaire.

### III.1.3. Principe

Il s'agit de tracer point par point les courbes de polarisation  $I-E$ .

À partir de  $E_{\text{corr}}$ , on impose un potentiel  $E$  constant, qui perturbe le système du côté anodique (en augmentant  $E$ , on favorise donc l'oxydation) et du côté cathodique (en diminuant

$E$ , on favorise donc la réduction) pour voir ce qui se passe au voisinage du potentiel de corrosion, et on mesure le courant quasi-stationnaire  $I$  à stabilisation de la mesure.

En mode potentiodynamique, on applique une rampe de potentiel permettant de déplacer lentement le système, de manière linéaire, de son état d'équilibre et à suivre la réponse en courant. Pour cela, on utilise une vitesse de balayage  $dE/dt = 1 \text{ mV/s}$ .

### III.1.4. Mode opératoire

On applique une tension  $u$  continue à l'aide d'un potentiostat ( $-U_{max} \leq u \leq U_{max}$ ) entre ET et CE et on mesure le courant  $I$  qui passe dans le circuit (ET – CE) et la tension qui apparaît entre ET et ER.

- Lorsque  $u \geq 0$  on aura  $I \geq 0$  et on assistera à une réaction d'oxydation au niveau de ET.
- Lorsque  $u \leq 0$  on aura  $I \leq 0$  et on assistera à une réaction de réduction au niveau de ET.

### Remarques

- 1) CE est une grille de Pt de grande surface qui provoque une activation par augmentation de la densité de charges sur CE = cathode.
- 2) Le voltmètre placé entre ER et ET est de très haute impédance interne  $Z (Z = 10^{12} \Omega)$  pour que le courant ne puisse circuler dans l'ER.
- 3) En tenant compte de la chute ohmique  $\eta_{\Omega}$ , entre ET et ER, provoquée par la résistance  $R_e$  de l'électrolyte ( $\eta_{\Omega} = R_e I$ ), le voltmètre mesure en fait dans le circuit (ET – ER) la tension  $E_{(ET)} - E_{(ER)} = U - \eta_{\Omega}$  puisque  $U = E_{(ET)} - E_{(ER)} + \eta_{\Omega}$

La résistance  $R_e$  est élevée pour un électrolyte contenant des ions de faible mobilité.

- 4) Pour réduire la chute ohmique, on place ER plus proche de la surface de ET ou on utilise un capillaire de Luggin (Un bon compromis correspond à une distance égale environ à 3 fois le diamètre du capillaire :  $L = 3 d_c$ ).

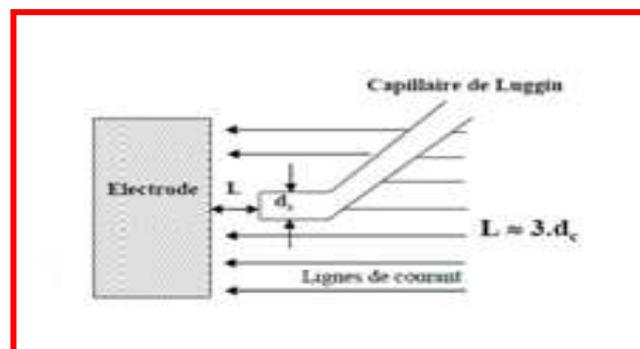


Figure II.2 : Capillaire de Luggin

### III.1.5. Types de courbes de polarisation

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

#### III.1.5.1. Cinétique d'activation pure ou transfert de charge

Ce premier cas est vérifié quand la réaction se produisant à l'interface électrode/électrolyte n'entraîne pas de changement important de concentration des espèces électroactives dans l'électrolyte. L'agitation du milieu n'a alors pas d'influence sur la cinétique.

Dans ce cas, la relation entre le courant de transfert mesuré et la surtension d'électrode

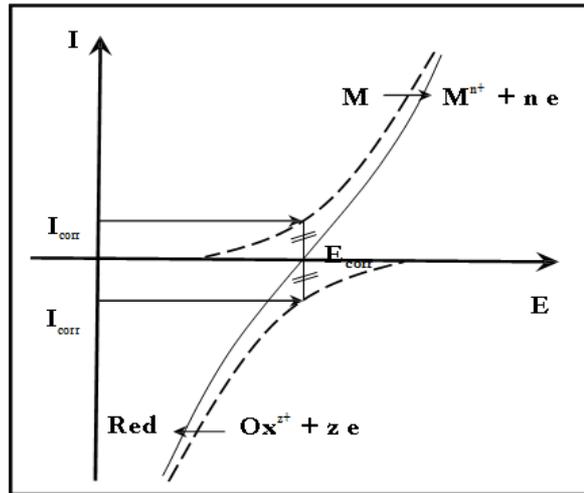
$\eta$  ( $\eta = (E - E_{corr})$ ), est donnée par la formule simplifiée de l'équation fondamentale de *Butler-Volmer*:

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

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

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

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

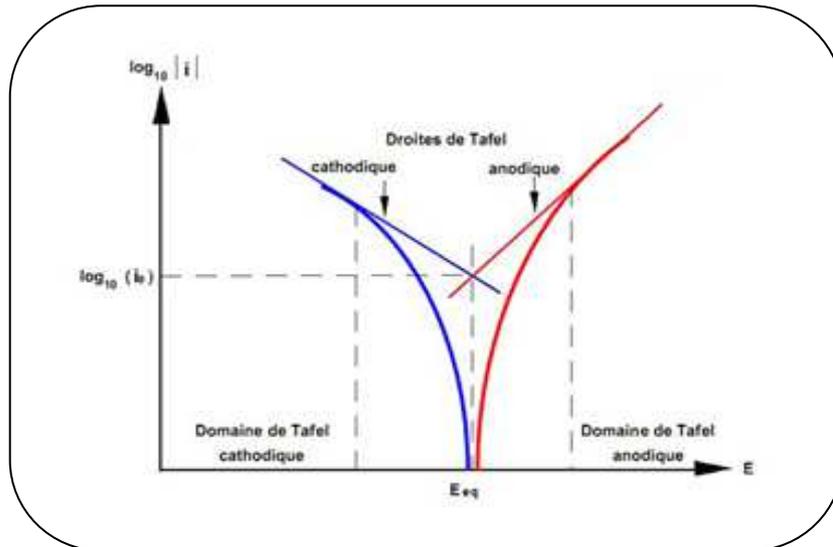


**Figure. II.3 :** Courbe Intensité-potentiel relative au métal  $M$  dans une solution contenant  $Red/Ox^{z+}$  (Contrôle par un processus de transfert de charges); en pointillés: courbes de polarisation partielles anodique et cathodique.

Dans le cas de fortes surtensions anodique ( $\eta_a$ ) ou cathodique ( $\eta_c$ ) ( $> 100$  mV), l'un ou l'autre des courants anodique et cathodique de la relation de *Butler-Volmer* devient négligeable. Ceci est illustré par la figure II.3 qui représente la courbe de polarisation globale résultante de la somme des deux courbes élémentaires de polarisation (anodique et cathodique qui ne sont pas accessibles expérimentalement). Dans ce cas, on obtient après simplification de la relation de *Butler-Volmer*, une relation linéaire entre la surtension d'électrode et le logarithme de la densité du courant mesuré, connue sous le nom de loi de Tafel

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

où  $a$  est une constante. L'extrapolation, au potentiel de corrosion, de la droite de Tafel cathodique ou anodique (ou bien les deux) fournit le courant de corrosion (Figure II.4).

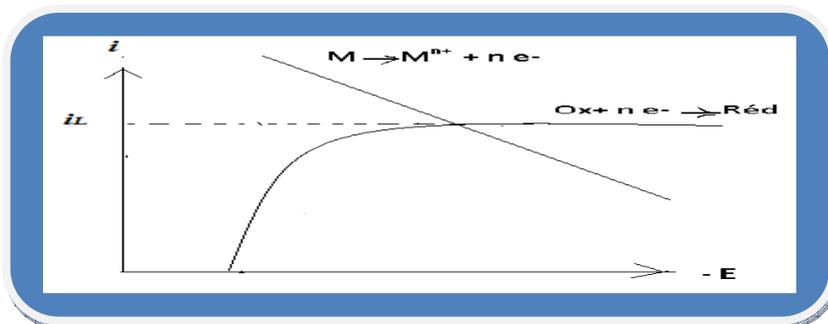


**Figure II.4 :** Courbes de polarisation en coordonnées semi-logarithmique et droites de Tafel d'un système redox à l'équilibre en l'absence d'une limitation par le transport de matière.

**Remarque :**  $i_0$  est la valeur de  $i$  lorsque  $E = E_{\text{éq}}$  ( $\eta = 0$ ).

### III.1.5.2. Cinétique de diffusion ou transport de matière (polarisation de concentration) :

Elle intervient lorsque la vitesse de diffusion d'une molécule ou d'un ion vers l'électrode limite la vitesse de réaction à l'électrode. Ce phénomène est rencontré notamment en milieu aéré où la consommation d'oxygène à l'interface métal/électrolyte n'est pas totalement compensée par le flux d'oxygène dissous venant du cœur de la solution. La réaction est alors limitée par le transport de matière. Dans ce cas, les courbes de polarisation font apparaître un palier de diffusion auquel correspond un courant limite  $I_L$ . La vitesse de corrosion est alors égale à la densité du courant limite de diffusion.



**Figure II.5 :**  $i = f(-E)$  dans le cas d'une diffusion pure

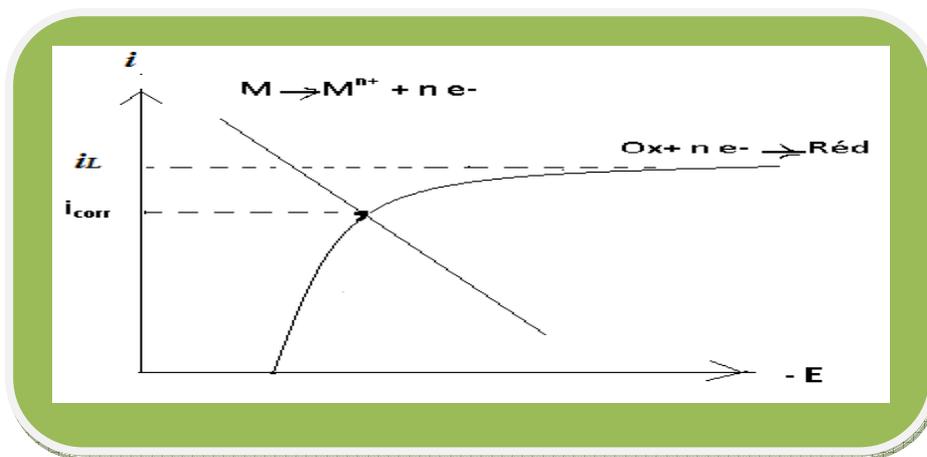
**Remarque :** Dans ce cas la vitesse de corrosion est affectée par l'agitation de la solution ou de la rotation de l'électrode.

### III.1.5.3. Cinétique mixte d'activation-diffusion :

Grâce à une correction de la diffusion à l'aide de la formule :

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

où  $I$  est le courant mesuré, correspondant au processus mixte d'activation diffusion,  $I'$  le courant corrigé de la diffusion et  $I_L$  le courant limite de diffusion, on obtient une relation linéaire de type Tafel et  $I_{\text{corr}}$  est obtenu par extrapolation au potentiel de corrosion, comme dans le cas d'une cinétique d'activation pure.



**Figure II.6 :**  $i = f(-E)$  dans le cas d'une cinétique mixte

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

Il faut toutefois se rappeler que :

- ❖ les conditions d'adsorption de l'inhibiteur à la surface peuvent être modifiées par une polarisation croissante de l'électrode.
- ❖ le taux de recouvrement peut varier avec le potentiel appliqué,
- ❖ l'inhibiteur peut se désorber à un certain potentiel, etc.

➡ L'interprétation de la courbe  $I = f(E)$  doit donc être faite en tenant compte de ces possibilités ;

- ❖ le courant de corrosion mesuré en présence de l'inhibiteur est rapporté à la surface géométrique de l'échantillon et ne donne pas nécessairement la densité de

courant de dissolution vraie du métal, en particulier si l'adsorption de l'inhibiteur conduit à une localisation du processus de corrosion (taux de recouvrement  $\theta$ ).

- ❖ son principe repose essentiellement sur l'hypothèse selon laquelle les réactions anodiques et cathodiques occupent chacune la totalité de la surface et prend en considération le potentiel mixte et non pas le potentiel d'équilibre thermodynamique.

### III.1.6. Méthode de la résistance de polarisation

La technique de résistance de polarisation détermine la vitesse de corrosion en évitant certaines difficultés liées à la méthode d'extrapolation des droites de Tafel. Cette méthode est limitée au voisinage immédiat de  $E_{corr}$  à  $\pm 20$  mV ( $\eta$  relativement faible).

La résistance de polarisation est la résistance globale que le système oppose au passage du courant. Elle est en relation avec la cinétique de la réaction à l'électrode. Celle-ci se fera d'autant plus facilement que la résistance sera faible.

On a :  $i = i_a + i_c = i_a^0 \exp(\beta_a E) + i_c^0 \exp(\beta_c E)$  (réaction limitée par transfert de charge). Au potentiel de corrosion :  $i = 0$ , donc on aura :  $i_{corr} = i_a^0 \exp(\beta_a E_{corr}) = -i_c^0 \exp(\beta_c E_{corr})$ . En remplaçant  $i_a^0$  et  $i_c^0$ , on obtient :  $i = i_{corr} [\exp(\beta_a \eta) - \exp(\beta_c \eta)]$ .

Au potentiel de corrosion  $E_{corr}$  :  $\eta \rightarrow 0$  on a :  $\exp(\beta_a \eta) \approx 1 + \beta_a \eta$ ,  $\exp(\beta_c \eta) = 1 + \beta_c \eta$ , donc :

$$i = i_{corr} (\beta_a - \beta_c)(E - E_{corr})$$

La pente de la courbe  $i = f(E)$  au voisinage de  $E = E_{corr}$  donne :  $\frac{1}{R_p} = \frac{\Delta i}{\Delta E} = i_{corr} (\beta_a - \beta_c)$

C'est la relation de **Stern et Geary**.

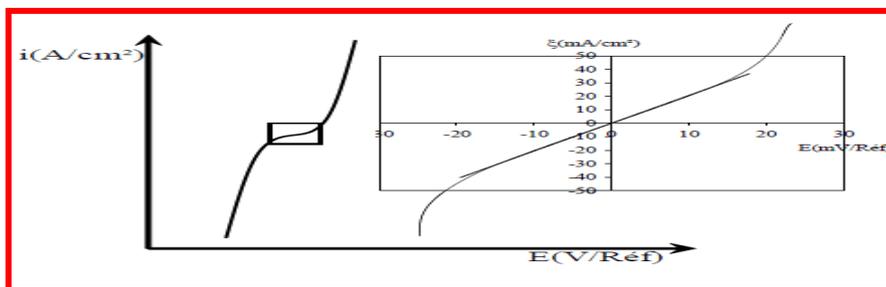


Figure II. 7 : Mesure de  $I_{corr}$  par la méthode de la résistance de polarisation[25]

### III.1.7. Conclusion

La méthode électrochimique stationnaire permet l'accès à la cinétique régissant le processus interraccial métal-solution. Le tracé des courbes de polarisation constitue une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique et ne rend compte que de l'étape la plus lente du processus global régissant l'interface métal-solution. Ces courbes permettent de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques du système métal-solution :  $i_{corr}$ ,  $\beta_a$ ,  $\beta_c$  et  $E_{corr}$ .

Cependant le principe de la méthode électrochimique stationnaire repose essentiellement sur l'hypothèse selon laquelle les réactions anodiques et cathodiques occupent chacune la totalité de la surface et prend en considération le potentiel mixte et non pas le potentiel d'équilibre thermodynamique. Ces méthodes électrochimiques stationnaires restent toutefois insuffisantes pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes (c'est le cas des processus d'inhibition).

L'utilisation des techniques transitoires devient alors indispensable. Elles permettent l'accès aux valeurs des paramètres physiques caractérisant l'interface du système :  $i_{corr}$ ,  $C_{dc}$ ,  $R_t$

## III.2. Méthode électrochimique transitoire : la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

### III.2.1. Principe

À partir d'un état stationnaire  $M (E_0, I_0)$ , On perturbe le système par application d'une tension :  $E(t) = E_0 + \Delta E \sin(\omega t)$  de pulsation variable  $\omega = 2\pi f$  et de faible amplitude ( $\Delta E = 10 \text{ mV}$ ) pour satisfaire la condition de linéarité. On obtient alors une réponse en courant de même pulsation  $\omega$  :  $I(t) = I_0 + \Delta I \sin(\omega t + \varphi)$ .

L'impédance est:  $Z = \frac{\Delta E}{\Delta I}$  qui peut se mettre sous la forme:  $Z = R - jG$  tel que  $R$  est la partie réelle et  $G$  la partie imaginaire.

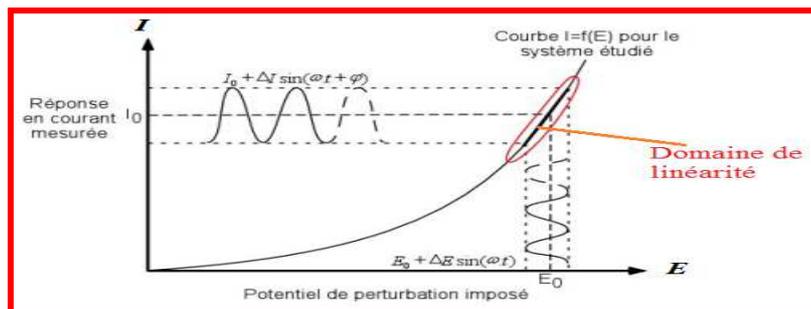


Figure II.8 : Application d'une perturbation en tension  $E(t)$  et obtention d'une réponse en  $I(t)$



En faisant varier la fréquence  $f$  entre  $100\text{kHz}$  et  $100\text{ mHz}$  un analyseur de la fonction de transfert permet de tracer le diagramme :  $-G(Z) = f(R)$  :

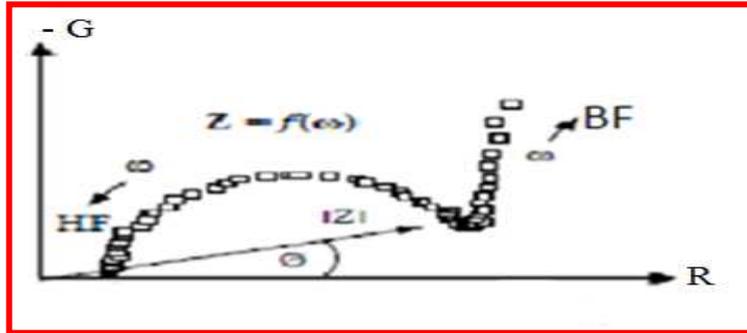


Figure II.10 : Diagramme d'impédance dans la représentation de Nyquist [27]

**III.2.3.1. Cinétique d'activation pure**

Dans ce cas  $Z_D$  tend vers 0 et l'impédance du circuit s'exprime de la façon suivante :

$$Z = R_e + \frac{R_t}{1 + jR_t C_{dc} \omega}$$

dont la partie réelle est :  $R = R_e + \frac{R_t}{1 + (R_t C_{dc} \omega)^2}$

et la partie imaginaire est :  $G = \frac{R_t^2 C_{dc} \omega}{1 + (R_t C_{dc} \omega)^2}$ . En éliminant  $\omega$  entre R et G on obtient:

L'équation d'un cercle :  $\left(R - R_e - \frac{R_t}{2}\right)^2 + G^2 = \left(\frac{R_t}{2}\right)^2$  de rayon  $\frac{R_t}{2}$  et de centre  $\left(R_e + \frac{R_t}{2}, 0\right)$

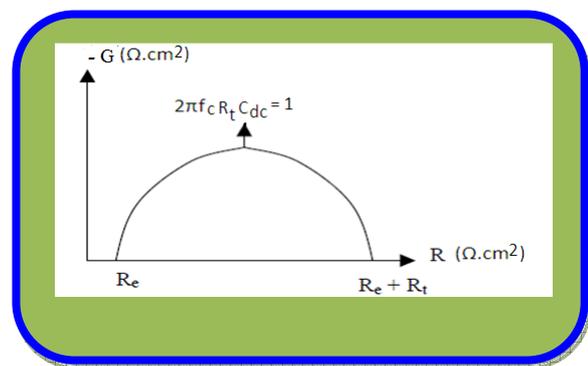
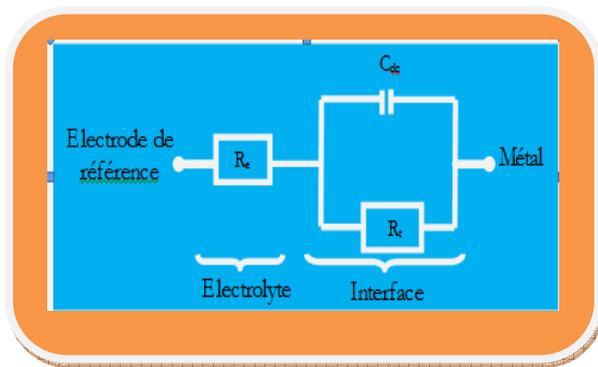


Figure II.11 : Diagramme d'impédance et le CEE dans le cas d'une cinétique d'activation pure [27]

**III.2.3.2. Cinétique mixte (activation-diffusion)**

Pour les basses fréquences, Warbourg a établi l'expression suivante pour l'impédance de

diffusion :  $Z_D = \sigma \omega^{-\frac{1}{2}} - j \sigma \omega^{-\frac{1}{2}}$ . En éliminant la pulsation  $\omega$  entre la partie réelle :

$R(\omega) = R_e + R_t + \sigma\omega^{-\frac{1}{2}}$  et la partie imaginaire :  $G(\omega) = \sigma\omega^{-\frac{1}{2}} + 2\sigma^2 C_{dc}$  de l'impédance équivalente du circuit qui modélise l'interface électrode-solution on obtient :

$G(\omega) = R(\omega) + 2\sigma^2 C_{dc} - R_e - R_t$ . Le diagramme d'impédance dans ce cas a l'allure suivante.

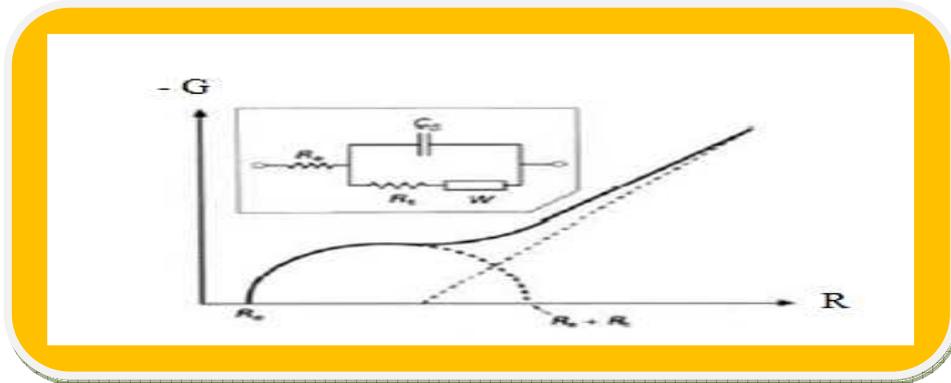


Figure II.12 : Diagramme d'impédance dans le cas d'une activation-diffusion [27]

### III.2.3.3. Diffusion pure

Dans ce cas le diagramme d'impédance est une demi-droite de pente  $45^\circ$  et coupe l'axe des réels en  $R_e$ .

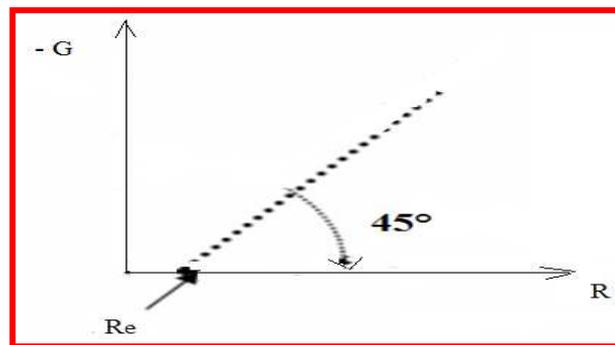


Figure II.13 : Diagramme d'impédance dans le cas d'une diffusion pure [27]

### III.2.4. Efficacité inhibitrice

L'efficacité inhibitrice est déterminée en utilisant la relation :

$$E_{inh} \% = \frac{C_{dc} - C_{dc}^{inh}}{C_{dc}} \times 100$$

### III.2.5. Analyse d'un spectre d'impédance

L'objectif de l'analyse d'un spectre d'impédance est d'associer à chacune des étapes observables sur les diagrammes de Nyquist et/ou de Bode des grandeurs physiques représentatives. Ceci peut être abordé par la modélisation du spectre en proposant un circuit électrique équivalent (CEE), composé d'un certain nombre d'éléments simples (résistance, capacité, inductance).

NB : L'interprétation des diagrammes par l'intermédiaire de CEE doit respecter deux conditions primordiales :

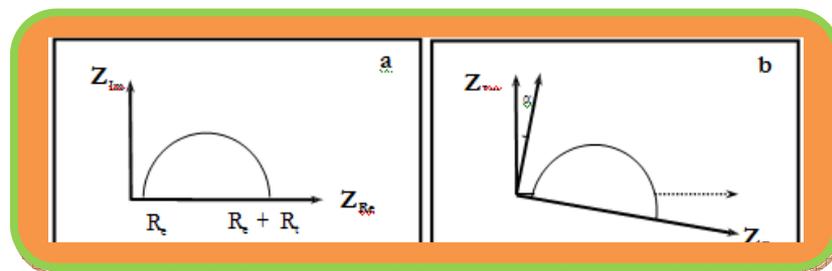
- ✚ Tous les éléments du circuit doivent avoir une signification physique précise, associée aux propriétés physiques du système;
- ✚ Le spectre simulé à partir du CEE doit être le plus fidèle possible au spectre expérimentale et l'erreur ne doit pas présenter de caractère systématique en fonction de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

### III.2.6. Spectroscopie d'impédance électrochimique appliquée aux études sur les inhibiteurs de corrosion

Dans le cadre des études sur les inhibiteurs de corrosion, la spectroscopie d'impédance permet, en particulier, de déterminer le mode d'action du produit [17]. Il peut s'agir d'une simple adsorption sur le substrat, ou de la formation d'un film tridimensionnel à l'interface.

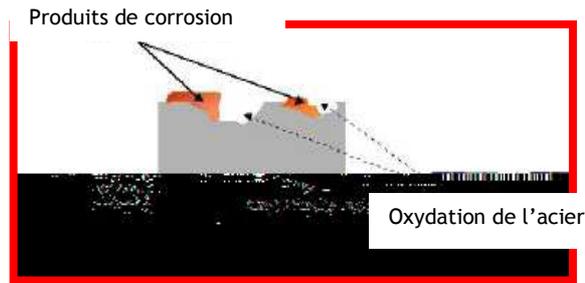
#### ➡ Adsorption simple :

Dans le cadre d'une adsorption de l'inhibiteur, le spectre d'impédance est représenté, dans le plan de Nyquist, par une boucle capacitive plus ou moins aplatie, pouvant présenter un déphasage par rapport à l'axe des réels (figure II.14)



**Figure II.14 :** Déphasage  $\alpha$  observé au niveau du repère du spectre : (a) Cas idéal, en théorie pour une surface uniformément accessible, (b) Spectre obtenu dans la plupart des cas pratiques.

Dans la majorité des travaux, ce déphasage  $\alpha$  est expliqué par les inhomogénéités de la surface de l'électrode : celles-ci proviennent soit de la formation des produits de corrosion ou encore de l'oxydation du métal et induisent ainsi une modification de la surface active de l'électrode comme cela est décrit sur la figure II.15. Le comportement lié au déphasage n'est pas obtenu sur électrode de mercure : en effet, tout comme un liquide, celle-ci est parfaitement lisse à l'échelle atomique [18].

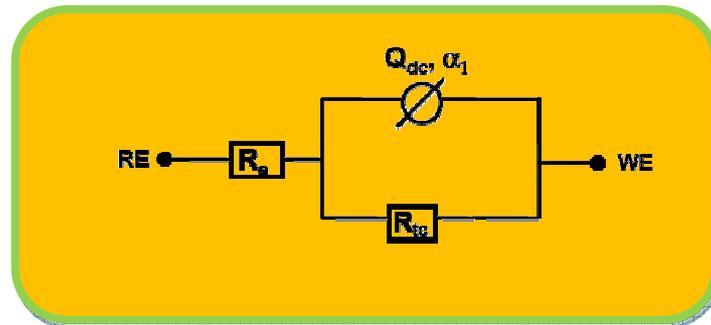


**Figure II.15 :** Inhomogénéités à la surface de l'acier, observées après immersion de l'électrode dans l'électrolyte.

D'autres auteurs attribuent encore ce déphasage à des variations d'épaisseur ou à la composition du film ou revêtement à la surface de l'électrode [19].

C'est par un élément à phase constante (CPE) que l'on rend compte des inhomogénéités de surface par l'intermédiaire du coefficient  $\alpha$ . Un tel élément est décrit par  $Z_{CPE} = \frac{1}{C}(j\omega)^{-\alpha}$ . Dans un cas idéal d'uniformité d'accès à la surface active (électrode de mercure). Le coefficient  $\alpha$  vaut 1 et la modélisation physique se traduit par un condensateur plan.

Le CEE représentatif du mécanisme d'adsorption est représenté sur la figure II.16 :



**Figure II. 16 :** Circuit électrique équivalent proposé pour l'interface métal/électrolyte lors de l'adsorption d'un film inhibiteur

Ce circuit est constitué d'un élément à phase constante ( $Q_{dc}$ ), utilisé pour rendre compte des inhomogénéités précédemment décrites, de la résistance d'électrolyte ( $R_e$ ), et de la résistance de transfert de charge ( $R_{ct}$ ). La valeur de la capacité de la double couche est obtenue par l'équation (II.1) :

$$C_{ct} = Q_{dc} (\omega_{max})^{\alpha-1} \quad (II.1)$$

Avec  $\omega = 2\pi f$  ( $f$  représentant la fréquence à laquelle la valeur imaginaire atteint un maximum sur le diagramme de Nyquist).

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

► Formation d'un film tridimensionnel :

Dans le cas de la formation d'un film tridimensionnel, le diagramme d'impédance est plus complexe. Pour un film suffisamment épais (quelque  $\mu\text{m}$ ), le spectre d'impédance dans le plan de Nyquist est formé de deux boucles capacitives plus au moins découplées en fréquences (Figure II.17) :

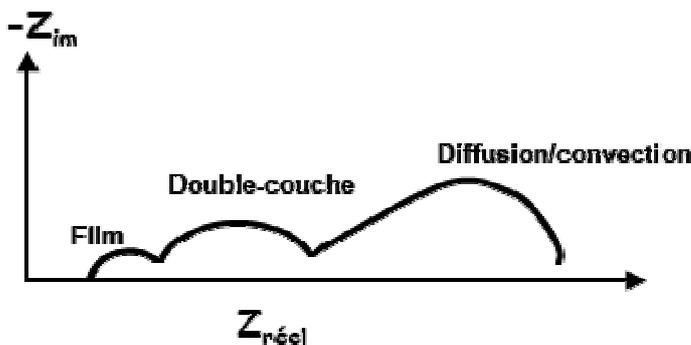


Figure II.17 : Diagramme d'impédance correspondant à l'interface métal/électrolyte après adsorption et formation d'un film à la surface.

La boucle à hautes fréquences peut être attribuée à la contribution du film inhibiteur, quand à celle à basse fréquence, au transfert de charge à l'interface. L'amélioration des propriétés du film se caractérise, sur le diagramme d'impédance, par une augmentation de la taille des deux boucles. Un tel spectre peut être modélisé par le circuit équivalent de la figure II.18.

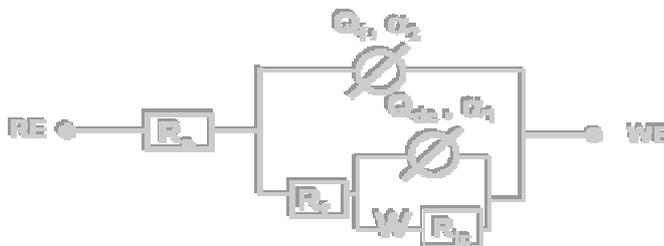


Figure II.18: Circuit électrique équivalent proposé pour l'interface métal/électrolyte après adsorption et formation d'un film à l'interface

$R_f$  représente la résistance du film inhibiteur. L'évolution de ce paramètre est liée principalement à l'augmentation du pouvoir protecteur du film ou à la pénétration de l'électrolyte à travers le film [20].  $C_f$  représente la capacité du film et s'exprime par la relation (II.2) :

$$C_f = \epsilon \epsilon_0 \frac{S}{d} \tag{II.2}$$

Avec :

$\epsilon$  : constante diélectrique relative du film

$\epsilon_0$  : permittivité du vide ( $8.85 \cdot 10^{-14} \text{ F}\cdot\text{cm}^{-1}$ ).

S : surface active.

d: épaisseur du film.

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

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

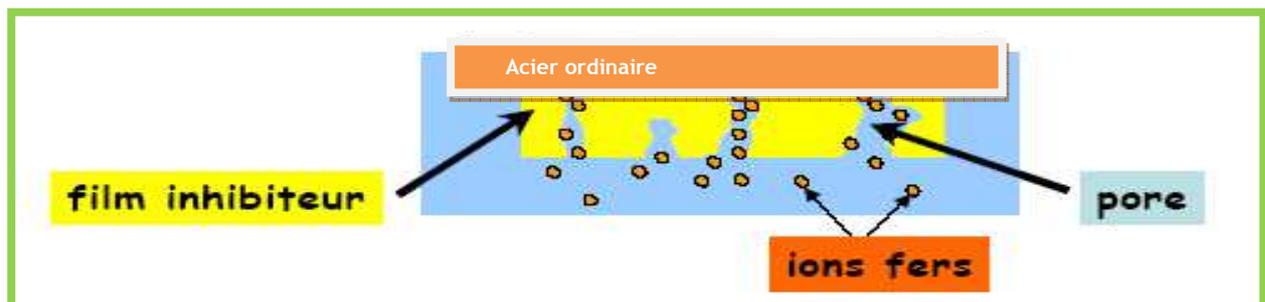
Dans certaines études où le film est poreux (figure II.19), une contribution supplémentaire apparaît sur les diagrammes d'impédance aux basses fréquences (figure II.10). Il s'agit de l'impédance de Warburg, notée  $Z_w$ , caractéristique des phénomènes de diffusion et qui s'exprime par l'équation (II.3) :

$$Z_w = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{RT}{C_B n^2 F^2 S (j\omega D)^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{II.3})$$

Avec :

R : constante des gaz ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ), T : température (K),  $C_B$  : concentration de l'espèce électrolysée au sein de la solution ( $\text{mol.cm}^{-3}$ ), n : nombre d'électrons échangés dans la réaction, F : constante de Faraday ( $F=96500 \text{ C mol}^{-1}$ ), S : surface active ( $\text{cm}^2$ ), D : coefficient de diffusion de l'espèce ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ).

Elle est caractérisée, sur le diagramme de Nyquist, par une droite formant un angle de  $45^\circ$  par rapport à l'axe des réels (figure II.13). Afin de rendre compte de ce dernier paramètre, une impédance de Warburg est introduite en série avec la résistance de transfert de charge dans le CEE précédent.



*Figure II. 19 : Schéma de l'interface électrode/électrolyte, avec la présence d'un film inhibiteur poreux*

La technique de l'impédance électrochimique permet une analyse plus complète du mécanisme d'action de l'inhibiteur, comparativement aux méthodes stationnaires, puisqu'elle permet de séparer les différentes étapes du processus d'inhibition. En effet, les propriétés du film ainsi que le mécanisme de transfert de charge peuvent être identifiés et quantifiés, en particulier en fonction des différents paramètres imposés au système.

### IV. Conclusion

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

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

**RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

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

# CHAPITRE III

## ÉTUDE DE L'EFFET INHIBITEUR DU

*2-(but-3-yn-1-ylsulfanyl)-1H-benzimidazole*

## CONTRE DE LA CORROSION DE L'ACIER C38 EN MILIEU HCl 1M

## I. Introduction

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

La majorité des inhibiteurs utilisés en milieu acide sont des composés organiques contenant des hétéroatomes tels que l'azote, le soufre et l'oxygène [1,2]. Les données existantes montrent que la plupart de ces composés agissent par adsorption à la surface du métal et que ce mode d'action dépend, entre autre, de la nature et la charge superficielle du métal, le type de l'électrolyte agressif et la structure chimique des inhibiteurs. Machu [3] recommande ainsi l'utilisation de composés contenant du soufre pour inhiber la corrosion en milieu sulfurique et de composés contenant de l'azote en milieu chlorhydrique. Les composés contenant à la fois de l'azote et du soufre seraient quant à eux meilleurs inhibiteurs que ceux contenant l'un de ces deux hétéroatomes seulement [4-6]. Parmi ces composés, les dérivés de la thiourée, qui sont largement utilisés dans le domaine biologique et médical comme inhibiteurs de réactions ou comme composants de médicaments, se sont avérés d'excellents inhibiteurs de corrosion en milieu acide [7-9].

Dans ce cadre, nous nous sommes intéressés dans le présent travail à l'étude du rôle joué par **2-(but-3-yn-1-ylsulfanyl)-1H-benzimidazole** un composé organique nouvellement synthétisé, sur l'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone en milieu acide chlorhydrique molaire. Pour y parvenir, nous avons effectué des mesures gravimétrique et électrochimiques (stationnaires et transitoires). Certaines valeurs thermodynamiques du processus d'activation et d'adsorption ont également été calculées afin de déterminer le mode d'action de cet inhibiteur.

## II. Conditions expérimentales

### II.1. Matériau testé

Le matériau testé dans cette étude est un acier ordinaire dont la composition chimique est donnée dans le tableau II.1:

Eléments	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	Al	Co	Cu	V	W	Fe
<b>Teneur %</b>	0.11	0.24	0.47	0.12	0.02	0.1	0.03	<0.0012	0.14	<0.003	0.06	98.7

Tableau III.1 : Teneur en masse des impuretés présentes dans l'acier ordinaire étudié

Les teneurs en élément normaux d'élaboration Mn, Si, Cr, Mo, Ni, Al, Cu et W sont relativement faibles (< 5 %). C'est donc un acier non allié.

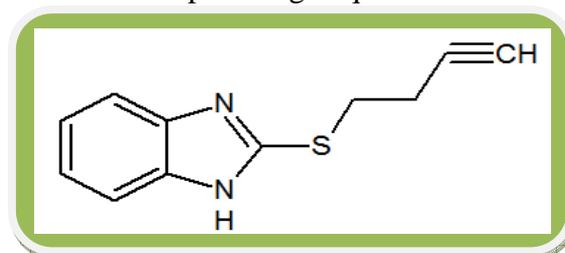
Le matériau a été découpé en plaques de dimensions 4cm x 1cm x 0.3 cm. Pour obtenir des résultats fiables et reproductibles, chaque plaque subit avant chaque essai un polissage de la surface au papier abrasif de granulométrie de plus en plus fines : 2000 / 1200 / 800 / 600 / 400 / 360 / 220 / 120 / 80 / 40 et avant d'être trempée dans la solution corrosive elle est rincée à l'eau distillée, dégraissée dans l'acétone et enfin séchée à l'air pulsé.

### II.2. Milieu corrosif

La solution corrosive est une solution d'acide chlorhydrique molaire (HCl 1M), obtenue par dilution, avec de l'eau distillée, de l'acide commercial concentré à 37% . En raison de la faible solubilité du composé BYMB dans l'acide chlorhydrique, l'inhibiteur est préalablement dissous dans 10 mL d'éthanol absolu (Merck) avant l'addition de 90 mL d'HCl 1M. La gamme de concentration utilisée pour l'inhibiteur varie de  $10^{-6}$ M à  $10^{-3}$ M.

### II.3. Inhibiteur testé

L'inhibiteur BYMB testé dans ce travail est un composé organique de formule brute  $C_{11}H_{10}N_2S$  et de masse molaire 230.441 g/mol.



2-(but-3-yn-1-ylsulfanyl)-1H-benzimidazole

### II.4. Etude de l'effet inhibiteur

L'inhibiteur BYMB est ajouté au milieu acide HCl 1M de manière à travailler dans une gamme de concentration en inhibiteur allant de  $10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> à  $10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>.

- L'efficacité d'inhibition est mesurée pour chaque concentration à température constante égale à 298 K.
- L'effet inhibiteur en fonction de la température est étudié pour les différentes concentrations par le biais des méthodes électrochimiques stationnaires.

## III. Influence de la concentration sur l'efficacité inhibitrice

### III.1. Etude gravimétrique

#### III.1.1. Dispositif expérimental

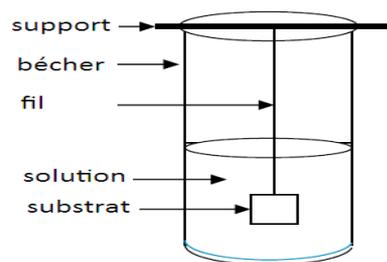


Figure III.1 : Dispositif pour l'étude gravimétrique.

#### III.1.2. Mode opératoire

Les échantillons d'acier doux utilisés sont immergés verticalement pendant 6h dans la solution corrosive en absence d'agitation et à température maintenue constante à 298 K.

A la fin de l'expérience, les produits de corrosion sont éliminés et les échantillons sont de nouveau pesés à l'aide d'une balance analytique de précision à 0.1 mg.

L'inconvénient majeur de cette méthode résulte dans la difficulté d'éliminer complètement les produits de corrosion sans attaquer le métal de base.

#### III.1.3. Expressions de $W_{corr}$ et $E_w$ %

Les valeurs de la vitesse de corrosion  $W_{corr}$  et de l'efficacité inhibitrice  $E_w$  % sont estimées par les formules suivantes :

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

Où  $\Delta m = (m_i - m_f)$  étant la perte de masse exprimée en  $mg$ ,  $S$  étant la surface du substrat et  $t$  le temps de séjour du substrat dans la solution.

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

Où  $W_0$  et  $W_{inh}$  représentent respectivement les valeurs de la vitesse de corrosion de l'acier après immersion en absence et en présence de l'inhibiteur.

### III.1.4. Résultats et discussion

Le tableau III.2 regroupe les résultats obtenus en absence et en présence de l'inhibiteur à différentes concentrations et à 298 K après 6h d'immersion dans la solution corrosive.

Inhibiteur	Concentration mol. L <sup>-1</sup>	W <sub>corr</sub> mg. cm <sup>-2</sup> . h <sup>-1</sup>	E <sub>w</sub> %
HCl 1M	00	0.3353	—
BYMB	10 <sup>-3</sup>	0.0150	96
	5 10 <sup>-4</sup>	0.0067	98
	10 <sup>-4</sup>	0.0234	93
	5 10 <sup>-5</sup>	0.0368	89
	10 <sup>-5</sup>	0.0469	86
	10 <sup>-6</sup>	0.0653	81

**Tableau III. 2 :** Résultats gravimétriques de la corrosion de l'acier doux en absence et en présence de l'inhibiteur BYMB à différentes concentrations établis à 298 K après 6h d'immersion dans HCl 1M.

### III.1.5. Analyse des résultats

L'examen des résultats obtenus du tableau III.2 montre que :

- ➔ Le pouvoir inhibiteur du composé BYMB augmente lorsque la concentration en inhibiteur dans la solution corrosive augmente.
- ➔ Le pouvoir inhibiteur atteint une valeur maximale égale à 98% à la concentration de 5 10<sup>-4</sup> M.
- ➔ L'augmentation de l'efficacité inhibitrice avec la concentration suggère que cet inhibiteur s'adsorbe de plus en plus à la surface et couvre les sites actifs de la surface du métal et induit donc la formation d'une barrière qui réduit la réactivité du métal.

### III.2. Etude électrochimique stationnaire

L'étude gravimétrique ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Les essais électrochimiques ont été effectués dans une cellule à 3 électrodes liée à un Potentiostat Radiometer Analytical type PGZ 100 piloté par un logiciel d'analyse «Voltalab Master 4 ».

- ✚ L'électrode de référence (ER) est une électrode au calomel saturée ou ECS
- ✚ L'électrode auxiliaire (contre électrode CE) est une grille en platine de grande surface pour activation par augmentation de la densité de charges sur CE = cathode.
- ✚ L'électrode de travail (ET) est une électrode en acier doux de surface  $1\text{cm}^2$  placée à proximité de l'électrode de référence pour minimiser la chute ohmique.

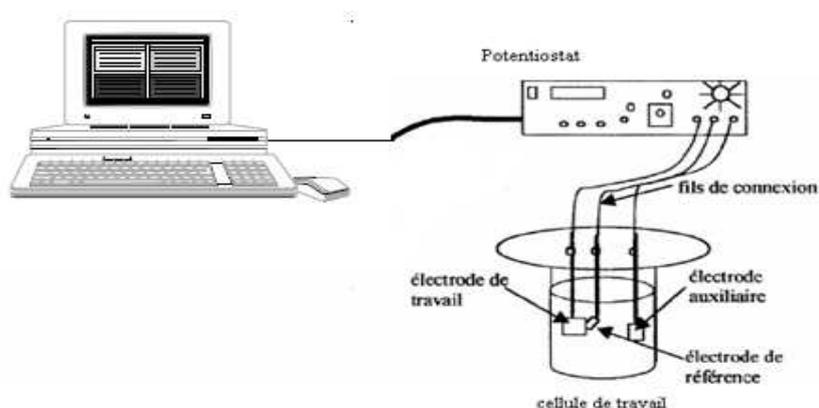


Figure III.3 : Schéma du montage expérimental

L'étude est faite en mode potentiodynamique en appliquant à l'échantillon un potentiel qui varie de façon continue de  $-900$  à  $-100$  mV vs. ECS avec une vitesse de balayage de  $1\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Nous avons choisi une vitesse de balayage relativement faible afin d'être en régime quasi-stationnaire. Les mesures du potentiel de l'acier /HCl 1M en absence et en présence de l'inhibiteur sont faites après stabilisation du potentiel libre de corrosion de l'acier /HCl 1M atteinte après 30 min environ.

N.B : Le potentiel a été balayé à partir des potentiels les plus cathodiques puis vers les potentiels anodiques pour éviter la pollution de l'électrolyte par le fer dissous.

#### III.2.1. Influence de la concentration de l'inhibiteur

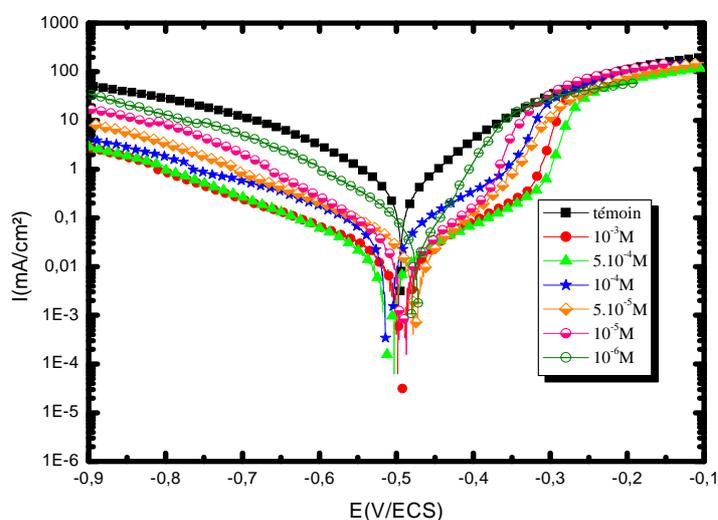
Les courbes de polarisation cathodique et anodique de l'acier en milieu HCl 1 M obtenues en absence et en présence de l'inhibiteur, à différentes concentrations et à 298 K, sont représentées respectivement sur la figure III.4.

Les valeurs des densités de courant  $I_{corr}$ ,  $E_{corr}$ , la pente de Tafel cathodique  $\beta_c$  et l'efficacité inhibitrice  $E_{inh}\%$  pour différentes concentrations du composé organique sont reportées dans le tableau III.2.

**L'efficacité est évaluée en appliquant la relation :**

$$E_I \% = \frac{I_{corr} - I_{corr}^{inh}}{I_{corr}} \times 100$$

Où  $I_{corr}$  et  $I_{corr}^{inh}$  sont les densités de courant de corrosion de l'acier trempé dans le milieu corrosif en absence et en présence de l'inhibiteur à différentes concentrations, obtenus par extrapolation de la droite de Tafel cathodique au potentiel de corrosion.



*Figure III. 4 : Courbes de polarisation de l'acier doux dans HCl 1M en absence et en présence de l'inhibiteur BYMB à différentes concentrations et à 298 K.*

Le tableau III.5 donne les valeurs des paramètres électrochimiques correspondant au composé organique BYMB :

Inhibiteur	Concentration mol.L <sup>-1</sup>	E <sub>corr</sub> mV/ECS	β <sub>c</sub>   mV. déc <sup>-1</sup>	I <sub>corr</sub> μA. cm <sup>-2</sup>	E <sub>I</sub> %
HCl 1M	00	-502		900	---
BYMB	10 <sup>-3</sup>	-495	109	22	98
	510 <sup>-4</sup>	-511	104	7.1	99
	10 <sup>-4</sup>	-512	111	56	94
	510 <sup>-5</sup>	-476	110	61	93
	10 <sup>-5</sup>	-494	92	88	90
	10 <sup>-6</sup>	-470	87	144	84

**Tableau III.5 :** Valeurs des paramètres électrochimiques évaluées à partir de la branche cathodique des courbes I-E en absence et en présence de l'inhibiteur BYMB à différentes concentrations et à 298 K.

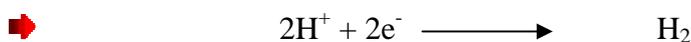
### Résultats et discussion

À partir de ces résultats, il apparaît que :

- Les deux réactions anodique et cathodique de la corrosion ont été inhibées par l'augmentation continue de la concentration de l'inhibiteur BYMB en milieu HCl 1M. Ce qui suggère que l'addition de l'inhibiteur réduit la dissolution anodique de l'acier décrite par la réaction :



Ainsi que la réaction de décharge cathodique du proton H<sup>+</sup> donnée par l'équation suivante :



Nous tenons à signaler que le ralentissement de la réaction cathodique est plus prononcé que celui de la réaction anodique.

- Au voisinage de E<sub>corr</sub>, une diminution sensible de la densité de courant est observée au-delà de 10<sup>-6</sup> mol.L<sup>-1</sup>. Ce phénomène suggère la formation d'un film protecteur à la surface de l'électrode.
- L'examen des branches cathodiques des courbes de polarisation montre qu'elles se présentent sous forme de droites de Tafel indiquant que la réaction de décharge du proton H<sup>+</sup> est contrôlée par une cinétique d'activation pure.

- ✚ L'examen des branches anodiques des courbes de polarisation montre que le mode d'inhibition dépend du potentiel de l'électrode. En effet, pour une surtension supérieure à  $-0,3\text{V/ECS}$ , la présence de l'inhibiteur BYMB n'affecte pas les courbes I-E anodique qui apparaissent chevauchées à celle du témoin ; ce qui suggère la désorption de l'inhibiteur BYMB et par suite la dissolution domine la réaction anodique.
- ✚ La diminution marquée de la densité de courant cathodique et à des potentiels plus négatifs que  $-0,3\text{ V/ECS}$ , dans la gamme anodique, en plus du léger déplacement du potentiel libre vers des valeurs moins nobles, montre que l'inhibiteur BYMB est de type mixte avec une prédominance cathodique.
- ✚ L'inhibiteur est le plus efficace à la concentration  $5 \cdot 10^{-4}\text{ mol L}^{-1}$ .
- ✚ L'addition de l'inhibiteur testé affecte la pente de Tafel cathodique ( $|\beta_c|$  varie) ce qui indique que le mécanisme de la réduction de  $\text{H}^+$  est modifié en présence de l'inhibiteur BYMB.

### III.3. Etude électrochimique transitoire

Pour mieux appréhender le mécanisme du processus ayant lieu au niveau de l'interface électrode/solution, nous avons réalisé les mesures d'impédance électrochimique. Cette technique permet de différencier les processus réactionnels par leur temps de relaxation. Ces mesures ont été effectuées en mode potentiostatique au potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$ , à 298 K avec variation de la fréquence de la valeur 100 kHz (HF) à 10 mHz (BF), et en appliquant une perturbation sinusoïdale de faible amplitude de  $\pm 10\text{ mV}$  crête à crête autour de la valeur stationnaire de  $E_{\text{corr}}$ . L'électrode est maintenue à  $E_{\text{corr}}$  pendant 30 min avant chaque mesure.

Les résultats de cette méthode sont donnés sous forme de diagrammes de Nyquist. Les diagrammes d'impédance de l'acier doux immergé dans la solution corrosive HCl 1M, sans et avec inhibiteur à différentes concentrations sont respectivement sur la figure III.6.

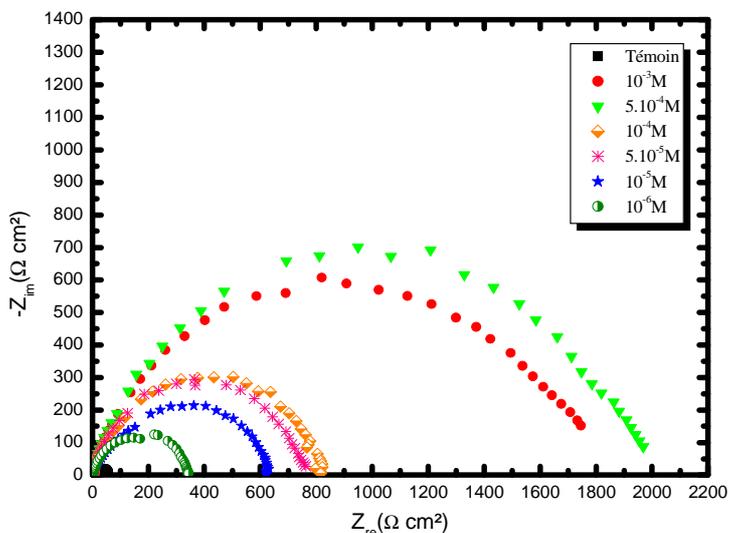


Figure III.6 : Diagrammes d'impédance électrochimique à circuit ouvert après 30 min d'immersion ; acier doux/HCl 1M en absence et en présence de l'inhibiteur BYMB à différentes concentrations et à 298 K.

À partir des diagrammes d'impédance nous accédons à la résistance de transfert de charge  $R_t$  et à la capacité de la double couche  $C_{dc}$  et donc au taux d'inhibition dans les conditions de l'expérience.

- $R_t$  est calculée à partir de la différence d'impédance aux hautes et basses fréquences sur l'axe des réels ; soit le diamètre de la boucle capacitive.
- Les valeurs de  $C_{dc}$  sont déterminées à l'apex de la boucle par utilisation de la relation :

$$2\pi R_t f_{\max} C_{dc} = 1$$

Où  $f_{\max}$  est la fréquence à laquelle  $-\text{Im}(Z)$  est maximale.

Les valeurs des paramètres électrochimiques (résistance de transfert  $R_t$ , un élément à phase constante Qdl ainsi que celles de l'efficacité inhibitrice  $E_{Rt}$  %), déduites à partir des diagrammes précédents pour différentes concentrations en inhibiteurs, sont rassemblées dans le tableau III.7.

	Concentration mol. L <sup>-1</sup>	R <sub>t</sub> Ω.cm <sup>2</sup>	Qdl (μF/cm <sup>2</sup> )	n	E <sub>Rt</sub> %
HCl 1M	00	57	290	0.79	-
Inhibiteur + HCl	10 <sup>-3</sup>	1827	65	0.84	97
	5.10 <sup>-4</sup>	2012	23	0.86	97
	10 <sup>-4</sup>	805	72	0.8	93
	5.10 <sup>-5</sup>	788	91	0.81	93
	10 <sup>-5</sup>	605	104	0.77	91
	10 <sup>-6</sup>	352	145	0.72	84

Tableau III. 7 : Paramètres électrochimiques de l'interface acier doux/HCl 1M en absence et en présence de l'inhibiteur BYMB à différentes concentrations et à 298 K.

L'efficacité inhibitrice est déterminée en utilisant la relation :  $E_{R_t} \% = \frac{R_t^{inh} - R_t}{R_t^{inh}} \times 100$

Où R<sub>t</sub> et R<sub>t</sub><sup>inh</sup> sont respectivement les valeurs de la résistance de transfert de charge sans et avec inhibiteur.

### Analyse des diagrammes d'impédance :

- Ces diagrammes ne sont pas des demi- cercles parfaits; c'est-à-dire non centrés sur l'axe des réels. Ceci peut être attribué à la dispersion de fréquence due à l'hétérogénéité de la surface de l'électrode qui résulte de la rugosité, des impuretés, de l'adsorption de l'inhibiteur et de la formation de couches poreuses [10].
- La présence d'une seule boucle capacitive pour tous les diagrammes d'impédance indique la formation d'une couche protectrice à la surface du métal conduisant à l'inhibition de la corrosion [11]. Cette boucle capacitive est généralement attribuée au processus de transfert de charges électroniques sur une surface inhomogène. D'après certains auteurs, la boucle capacitive éventuellement apparente à haute fréquence peut être attribuée au processus de relaxation dans l'oxyde naturel présent à la surface de l'échantillon et à ses propriétés diélectriques [12, 13].

### Examen des paramètres électrochimiques :

#### ➔ L'examen du tableau III.7 montre que :

- Les valeurs de la résistance de transfert de charges deviennent plus importantes avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur BYMB, ce qui explique l'augmentation de l'efficacité inhibitrice qui atteint une valeur maximale de 97.2 % à 510<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup>.

- Le diamètre de la boucle capacitive dans le plan de Nyquist augmente avec l'augmentation de la concentration de BYMB sans affecter ses caractéristiques. Ce comportement signifie que l'action inhibitrice de BYMB est due à son adsorption à la surface métallique, sans modifier le mécanisme de corrosion.
- La capacité de la double couche diminue avec l'augmentation de la concentration de BYMB. Cette diminution peut être interprétée par une diminution de la surface active du métal qui est due à l'adsorption des molécules organiques de BYMB à la surface de l'acier ce qui conduit à une augmentation de l'efficacité.
- La capacité  $C_{dc}$  est donnée par :

$$C_{dc} = \epsilon_r \epsilon_o S / \delta$$

Où  $\epsilon_o$  : permittivité électrique ( ou constante diélectrique) du vide ( $\epsilon_o = 8.85419 \cdot 10^{-12}$  F. m<sup>-1</sup>)

$\epsilon_r$  : permittivité électrique relative du film.

$S$  : la surface de l'électrode.

$\delta$  : l'épaisseur de la couche de protection.

La diminution de  $C_{dc}$  résulte donc d'une diminution de la constante diélectrique  $\epsilon_r$  et / ou une augmentation de l'épaisseur  $\delta$  de la double couche électrique, suggère que BYMB agit par adsorption à la surface de l'acier doux à l'interface métal/solution.

- Nous notons que les valeurs des efficacités inhibitrices obtenues à partir des trois méthodes utilisées dans la présente étude suivent la même tendance et sont tout à fait en accord raisonnable.

## IV. Effet de la température

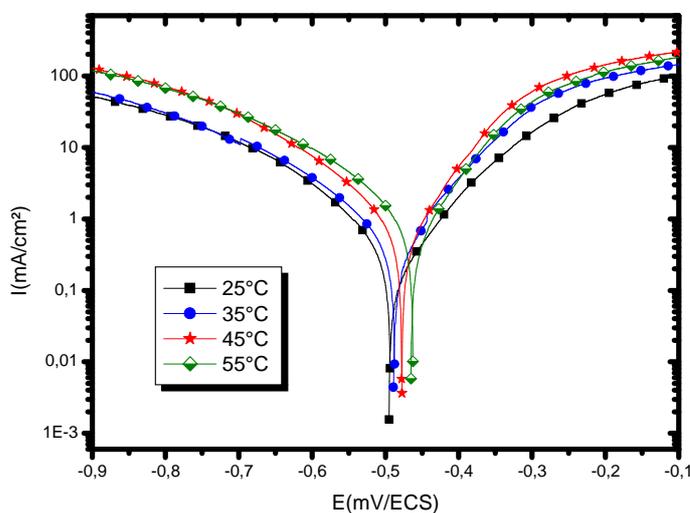
La température est l'un des facteurs pouvant modifier le comportement des matériaux dans un milieu corrosif donné ainsi que l'efficacité inhibitrice d'un composé. En général, lorsque la température augmente, des changements sur l'action des inhibiteurs apparaissent.

Etant donné l'importance de ce facteur, nous avons effectué des essais de tracé des courbes de polarisation de l'acier doux / HCl 1M sans (témoin) et avec ajout de l'inhibiteur BYMB à différentes concentrations dans un intervalle de température allant de 25 à 55°C

Notons que l'étude de l'effet de température peut nous renseigner sur le type d'adsorption de l'inhibiteur à la surface du métal (chimisorption ou physisorption) et permet aussi la détermination de l'énergie d'activation  $E_a$ , de l'enthalpie d'activation  $\Delta H^*$  et de l'entropie d'activation  $\Delta S^*$  du processus de corrosion.

### IV.1. Variation de EI % avec la température

Les résultats obtenus sont représentés sur les figures III.8 et III.9.



*Figure III.8 : Courbes de polarisation stationnaires à différentes températures relatives au comportement de l'acier doux dans HCl 1M<sup>l</sup> seul.*

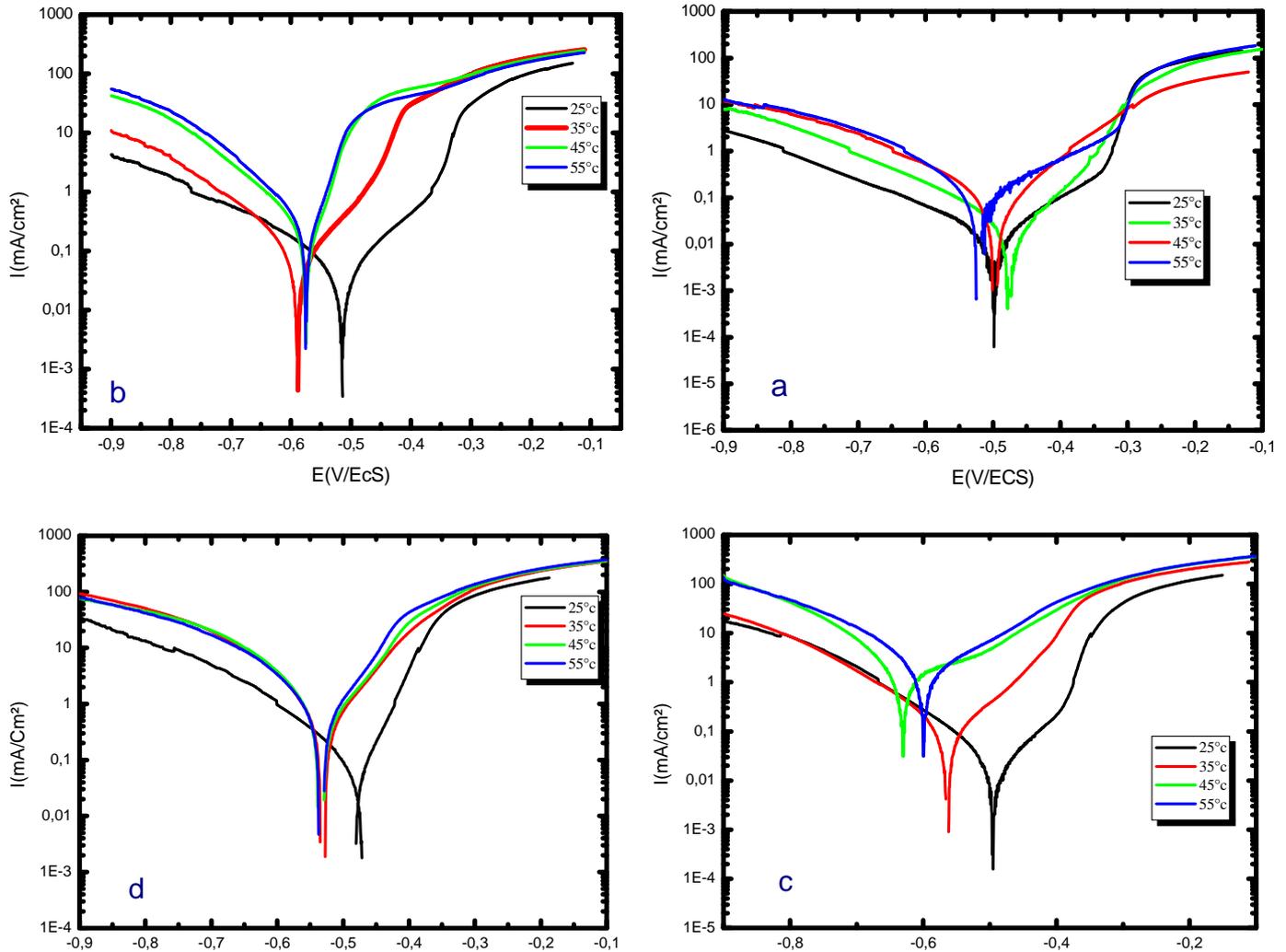


Figure III.9 : Courbes de polarisation stationnaires à différentes températures relatives au comportement de l'acier doux dans HCl 1M en présence de (a)  $10^{-3}M$  et (b)  $10^{-4}M$  et (c)  $10^{-5}M$  et  $10^{-6}M$  d'inhibiteur BYMB.

Les figures III.8 et III.9 présentent l'effet de la température sur les courbes de polarisation de l'acier en milieu HCl 1M, en l'absence puis en présence du BYMB à différentes concentrations.

Les paramètres électrochimiques issus de ces courbes sont illustrés dans le Tableau III.10.

Conc. (mol.L <sup>-1</sup> )	T (°C)	- Ecorr mV/(ECS)	- bc (mV/dec)	icorr (µA.cm-2)	E (%)
Témoin	25	498	-	900	-
	35	491	178	1200	-
	45	475	165	1450	-
	55	465	151	1680	-
10 <sup>-3</sup>	25	495	109	22	97.5
	35	498	103	64	94.6
	45	496	99	88	93.93
	55	523	96	120	92.8
10 <sup>-4</sup>	25	512	111	56	93.7
	35	588	98	73	93.9
	45	574	101	219	84.9
	55	573	99	277	83.5
10 <sup>-5</sup>	25	494	92	88	90.2
	35	564	96	93	92.2
	45	632	86	455	68.6
	55	601	98	675	40.2
10 <sup>-6</sup>	25	470	87	144	84.0
	35	533	83	530	55.8
	45	536	86	679	53.2
	55	535	88	721	57.1

Tableau III.10: Efficacités inhibitrices et paramètres électrochimiques de l'acier dans HCl 1 M en l'absence et en présence du BYMB à différentes concentrations et à différentes températures.

### Analyse des résultats :

#### L'analyse de ces résultats montre que :

- ➡ La température agit sur le mécanisme de réduction des H<sup>+</sup> à la surface de l'acier dans l'acide seul ou en présence de l'inhibiteur. Notons que la variation de la valeur de la pente cathodique est due au fait que cette dernière dépend de la température selon la relation :

$$bc = 2,303RT / (1-\alpha)nF .$$

Deux cas de figures peuvent cependant avoir lieu: soit cette variation est petite, dans ce cas la réduction des H<sup>+</sup> à la surface de l'acier se fait selon le même mécanisme d'activation pure dans tout le domaine de température exploré, soit la variation est importante et la température agit sur le mécanisme de réduction des H<sup>+</sup>.

- ➡ Le potentiel de corrosion se déplace globalement vers les valeurs positives en l'absence du

BYMB et vers les valeurs négatives en sa présence sauf pour la concentration  $10^{-3}\text{M}$  qu'on observe une faible variation du potentiel.

- ➡ L'augmentation de la température provoque un accroissement de la densité de courant de corrosion bien en l'absence qu'en présence de l'inhibiteur BYMB.
- ➡ En effet, l'évolution des courants de corrosion dans la solution corrosive seule (HCl 1M) présente une croissance régulière et rapide, confirmant une dissolution métallique croissante avec l'augmentation de la température. Toutefois, l'augmentation du courant de corrosion avec la température en présence du BYMB pour la concentration  $10^{-3}\text{M}$  et  $10^{-4}\text{M}$ , est nettement plus faible que dans le cas du témoin. Aux concentrations  $10^{-5}$  et  $10^{-6}$  M, les densités de courant connaissent aussi une hausse importante mais pas autant que dans le cas du témoin. Ce résultat confirme que le BYMB est un bon inhibiteur à ces concentrations dans l'intervalle de température choisi et que son efficacité inhibitrice à ces concentrations ne varie presque pas dans tout le domaine de température étudié. Ce comportement a été expliqué par Ammar et El Khorafi [14] comme étant le résultat des interactions spécifiques entre la surface de l'acier et l'inhibiteur. De leur côté, Singh et coll. [15] considèrent que l'augmentation de la température produit une augmentation de la densité électronique autour des centres d'adsorption, ce qui explique la meilleure efficacité inhibitrice. Le même phénomène est expliqué par Putilova et coll. [16] comme étant dû à l'augmentation du taux de recouvrement de la surface par l'inhibiteur. Par conséquent, à un degré élevé de recouvrement de la surface, la diffusion à travers la couche contenant l'inhibiteur et les produits de corrosion devient l'étape déterminante du processus de dissolution du métal. Ivanov [17] considère enfin que la faible variation du pouvoir protecteur avec la température est due à la nature du mode d'adsorption, l'inhibiteur est chimisorbé dans tout le domaine de température étudié.
- ✚ En présence de l'inhibiteur BYMB, l'efficacité inhibitrice diminue légèrement avec l'augmentation de la température.

La figure III.11 représente l'évolution du taux d'inhibition de la corrosion de l'acier C38 par BYMB à différentes concentrations dans HCl 1 M en fonction de la température, obtenue par polarisation potentiodynamique. Cette figure montre que l'efficacité inhibitrice diminue légèrement avec la température du milieu agressif. Ce résultat est en accord avec les travaux cités précédemment. Notons enfin que pour les faibles concentrations, la température semble avoir un plus grand effet sur les taux d'inhibition

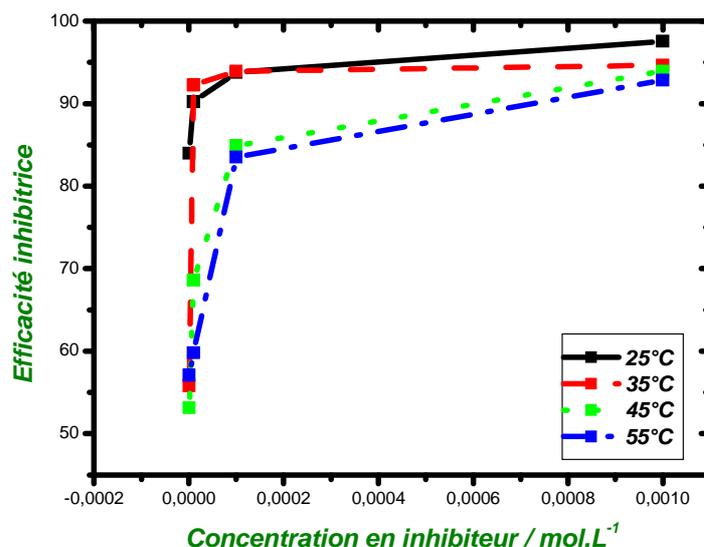


Figure III.11. Evolution en fonction de la température, du taux d'inhibition de la corrosion de l'acier C38 par BYMB à différentes concentrations dans HCl 1 M, obtenu par polarisation potentiodynamique

#### IV.2. Energie d'activation

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

$$I_{corr} = K \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

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

$K$  : facteur pré-exponentiel

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

$R$  : constante des gaz parfaits ( $R = 8.31 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ )

$T$  : température absolue (K)

Nous avons ainsi procédé au tracé de la variation du logarithme de la densité du courant de corrosion de l'acier C38 dans HCl 1 M sans et avec addition du BYMB à différentes concentrations, en fonction de l'inverse de la température absolue.  $\ln I_{corr} = f(1000/T)$

La figure III.12 : représente un exemple des droites d'Arrhenius obtenues sans et avec addition du BYMB à différentes concentrations.

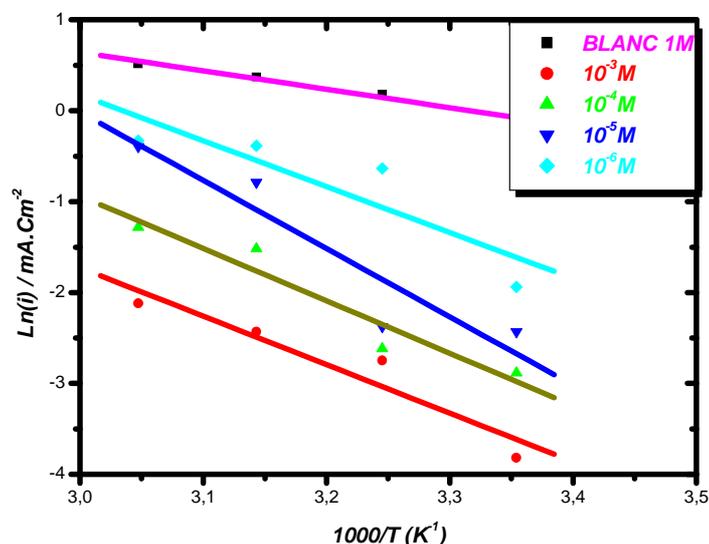


Figure III.12 : Droites d'Arrhenius calculés à partir des courbes de polarisation de l'acier doux dans HCl 1M sans et avec ajout de l'inhibiteur BYMB à différentes concentrations.

Ces courbes montrent que la variation  $\text{Log}(i_{\text{corr}}) = f(1000/T)$  est sensiblement linéaire et suit la loi d'Arrhenius aussi bien en l'absence qu'en présence de l'inhibiteur ( $r$ , le coefficient de corrélation est de 0,97). Ce résultat nous a permis de calculer les valeurs de l'énergie d'activation à partir de la pente ( $-E_a/R$ ) et du facteur pré-exponentiel.

Le tableau III.13 donne les valeurs des énergies d'activation obtenues en exploitant les courbes :

Concentration en mol.L <sup>-1</sup>	r	K mA .cm <sup>-2</sup>	E <sub>a</sub> kJ .mol <sup>-1</sup>
HCl 1M	0,99	8.25 10 <sup>2</sup>	16.84
HCl +10 <sup>-3</sup>	0,95	15.92 10 <sup>5</sup>	44.39
HCl +10 <sup>-4</sup>	0,96	12.68 10 <sup>6</sup>	47.96
HCl +10 <sup>-5</sup>	0,99	59.28 10 <sup>8</sup>	62.44
HCl +10 <sup>-6</sup>	0,88	44.62 10 <sup>5</sup>	41.97

Tableau III.13 : Valeurs des énergies d'activation

IV.3. Enthalpie et entropie d'activation

L'enthalpie de dissolution  $\Delta H_a$  peut être calculée à partir de la relation [18,19] :

$$\Delta H_a = E_a - RT$$

Les valeurs de l'enthalpie d'activation obtenues à partir de celles des énergies d'activation calculée en l'absence et en présence de l'inhibiteur à différentes concentrations sont reportées dans le tableau suivant :

Concentration en mol.L <sup>-1</sup>	E <sub>a</sub> (kJ.mol <sup>-1</sup> )	T(K)	ΔH <sub>a</sub> (kJ.mol <sup>-1</sup> )
HCl (1M)	16.84	298	14.37
HCl+ 10 <sup>-3</sup>	44.39	298	41.91
HCl+ 10 <sup>-4</sup>	47.96	298	45.48
HCl+ 10 <sup>-5</sup>	62.44	298	59.97
HCl+ 10 <sup>-6</sup>	41.97	298	39.5

Tableau III.14 : Valeurs des énergies d'activation et des enthalpies d'activation

De plus, et à titre de comparaison, l'enthalpie d'activation  $\Delta H^*_a$  peut être également obtenue en se servant de la formule alternative de l'équation d'Arrhenius appelée l'équation de transition d'Arrhenius [20] qui permet de déterminer l'enthalpie  $\Delta H^*$  et l'entropie  $\Delta S^*$  d'activation selon l'équation (2) :

$$(1) \quad i_{corr} = \frac{k_B T}{h} \exp \left( \frac{-\Delta G^*}{RT} \right)$$

$$(2) \quad i_{corr} = \frac{k_B T}{h} \exp \left( \frac{\Delta S^*}{R} \right) \exp \left( \frac{-\Delta H^*}{RT} \right)$$

Où  $k_B$  : la constante de Boltzmann ( $k_B = 1,38066 \cdot 10^{-23}$  J. K<sup>-1</sup>).

$h$  : la constante de Planck ( $h = 6,6252 \cdot 10^{-34}$  J. s).

La variation de  $\ln \left( \frac{i_{corr}}{T} \right)$  en fonction de  $\frac{1}{T}$  est une droite de pente  $-\Delta H^*/R$  et d'ordonnée à

l'origine  $\Delta S^*/R + \ln(k_B/h)$ , ce qui permet de déterminer les valeurs des paramètres d'activation du processus de corrosion : l'enthalpie d'activation  $\Delta H^*$  et l'entropie d'activation  $\Delta S^*$ .

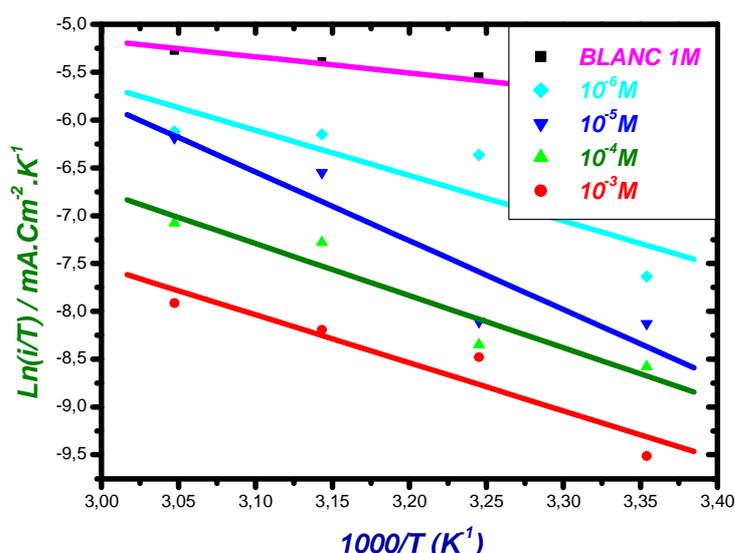


Figure III.15 : Variation de  $\ln(I_{corr}/T)$  en fonction de  $1000/T$  dans HCl 1M sans et avec ajout de l'inhibiteur BYMB à différentes concentrations.

Les valeurs de ces deux grandeurs sont données dans le tableau III.16 :

Concentration mol.L <sup>-1</sup>	L'extrapolation à l'origine A	pende	r	$\Delta H^*$ kJ mol <sup>-1</sup>	$\Delta S^*$ J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>
HCl (1M)	-0,02	-1,71212	0,99	14,24	-197,69
HCl + 10 <sup>-3</sup>	7,53	-5,02287	0,94	41,79	-134,75
HCl + 10 <sup>-4</sup>	9,61	-5,45190	0,95	45,35	-117
HCl + 10 <sup>-5</sup>	15,75	-7,19329	0,93	59,84	-66,34
HCl + 10 <sup>-6</sup>	-4,73	8,56565	0,86	39,37	-126

Tableau III.16 : Valeurs de l'enthalpie et de l'entropie d'activation

### Analyse des résultats :

La comparaison des énergies d'activation obtenues en absence ( $E_a$ ) ou en présence ( $E_a^{inh}$ ) de l'inhibiteur permet de prévoir la dépendance du pouvoir protecteur de l'inhibiteur avec la température. En 1965, Radovici [21] proposa un classement des inhibiteurs reposant sur cette comparaison. Il distingue :

- Les inhibiteurs pour lesquels  $E_a^{inh} > E_a$  qui s'adsorbent sur le substrat par des liaisons de nature électrostatique (liaisons faibles). Ce type de liaisons sensibles à la température ne permet pas de lutter efficacement contre la corrosion quand la température augmente.

■ Les inhibiteurs pour lesquels  $E_a^{inh} < E_a$ . Ces inhibiteurs présentent quant à eux une augmentation du pouvoir protecteur avec la température. Les molécules organiques de l'inhibiteur s'adsorbent à la surface métallique par chimisorption (liaisons fortes). Gomma rappelle que pour Machu, les inhibiteurs de cette catégorie sont plus efficaces [22].

■ Les inhibiteurs pour lesquels  $E_a^{inh} = E_a$ . Cette catégorie ne présente pas d'évolution du pouvoir protecteur avec la température ; très peu de composés appartiennent à cette catégorie.

Dans notre cas, les énergies d'activation obtenues en présence du BYMB à différentes concentrations, sont supérieures à la valeur de l'énergie d'activation obtenue dans le cas de l'acide seul. Cette augmentation de l'énergie d'activation en présence de l'inhibiteur est attribuée par de nombreux auteurs à sa physisorption sur la surface de l'acier [23, 24-26].

Par ailleurs, et selon l'équation d'Arrhenius, des valeurs basses du facteur pré-exponentiel K et des valeurs élevées de l'énergie d'activation induisent une diminution du taux de corrosion.

Dans la présente étude, les énergies d'activation sont plus grandes en présence du BYMB qu'en son absence; la faible augmentation du taux de corrosion de l'acier en présence de l'inhibiteur est donc gouvernée par l'augmentation du facteur pré-exponentiel qui reflète l'effet de la variation de l'entropie pendant le processus d'activation.

- les valeurs de l'enthalpie d'activation de la réaction de dissolution de l'acier C38 dans HCl 1M en présence du BYMB à différentes concentrations, est plus grande comparée au cas de l'acide seul. Le signe positif de ces enthalpies reflète la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier et que cette dissolution est difficile. Nous remarquons également que les valeurs de  $\Delta H_a$  obtenues par les deux méthodes citées précédemment sont en très bon accord.

#### IV.4. Isotherme d'adsorption

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

faiblement liés, mais il peut avoir lieu également via les électrons  $\pi$  des molécules possédant des liaisons multiples ou des noyaux aromatiques comme dans le cas du BYMB. Ce transfert est renforcé par la présence d'hétéroatomes ayant des paires d'électrons libres, comme c'est le cas dans la plupart des inhibiteurs organiques qui possèdent au moins un groupement fonctionnel considéré comme le centre actif de la chimisorption.

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

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

Plusieurs modèles théoriques cités avant (chapitre I) ont été développés pour décrire les isothermes d'adsorption [2].

Dans le présent travail nous avons choisi le modèle le plus simple et le plus répondu (Langmuir) qui est considéré comme étant un modèle de base pour la représentation des phénomènes d'adsorption en phase aqueuse impliqués dans les processus de corrosion ou d'inhibition.

Son utilisation suppose que la surface solide contient un nombre déterminé de sites d'adsorption et que chaque site ne contient qu'une seule espèce adsorbée; de plus les molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles et tous les sites d'adsorption sont équivalents thermodynamiquement ; l'énergie d'adsorption est donc indépendante du taux de recouvrement de la surface  $\theta$ , ce qui signifie que l'énergie d'adsorption est la même pour tous les sites. Dans ce cas, le taux de recouvrement de la surface du métal est relié à la concentration de l'inhibiteur par la relation :

$$\frac{\theta}{1-\theta} = K_{ads} \cdot C_{inh}$$

où  $K_{ads}$  désigne le coefficient d'adsorption ou la constante d'équilibre du processus d'adsorption et  $C_{inh}$  la concentration de l'inhibiteur dans la solution. Le réaménagement de cette relation donne :

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh}$$

Pour tracer cette isotherme, le taux de recouvrement  $\theta$  relatif à chaque concentration de l'inhibiteur doit donc être préalablement connu. Dans le cadre de notre étude, il a été montré précédemment que le BYMB agit par simple adsorption en bloquant les sites actifs du métal. Ainsi, la

vitesse apparente de corrosion de l'acier inhibée est proportionnelle au rapport de la partie de la surface couverte,  $\theta$ , et de celle non couverte  $(1-\theta)$  par l'inhibiteur. Le taux de recouvrement  $\theta$  pour différentes concentrations de BYMB en milieu acide est déterminé à partir des équations suivantes [11, 27,28] :

$$\theta = \frac{E\%}{100} \quad \Longleftrightarrow \quad \theta = 1 - \frac{I_{corr}}{(I_{corr})_0}$$

- $E\%$  : efficacité inhibitrice
- $(I_{corr})_0$  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.

Les courbes :  $\frac{C_{inh}}{\theta} = f(C_{inh})$  sont obtenues en utilisant les valeurs du tableau III.17.

Conc. (mol.L <sup>-1</sup> )	T (°C)	r	E <sub>ff</sub> %	$\theta$	C / $\theta$
10 <sup>-3</sup>	25	0,99	97,55	0,97	1,03 10 <sup>-3</sup>
	35	1	94,66	0,94	1,06 10 <sup>-3</sup>
	45	0,99	93,93	0,93	1,06 10 <sup>-3</sup>
	55	0,99	92,85	0,92	1,08 10 <sup>-3</sup>
10 <sup>-4</sup>	25	0,99	93,77	0,93	1,07 10 <sup>-4</sup>
	35	1	93,91	0,93	1,06 10 <sup>-4</sup>
	45	0,99	84,89	0,84	1,18 10 <sup>-4</sup>
	55	0,99	83,51	0,83	1,20 10 <sup>-4</sup>
10 <sup>-5</sup>	25	0,99	90,22	0,90	1,11 10 <sup>-5</sup>
	35	1	92,25	0,92	1,08 10 <sup>-5</sup>
	45	0,99	68,62	0,68	1,46 10 <sup>-5</sup>
	55	0,99	59,82	0,59	1,67 10 <sup>-5</sup>
10 <sup>-6</sup>	25	0,99	84	0,84	1,19 10 <sup>-6</sup>
	35	1	55,83	0,55	1,79 10 <sup>-6</sup>
	45	0,99	53,17	0,53	1,88 10 <sup>-6</sup>
	55	0,99	57,08	0,57	1,75 10 <sup>-6</sup>

Tableau III.17 : Vérification du modèle de Langmuir

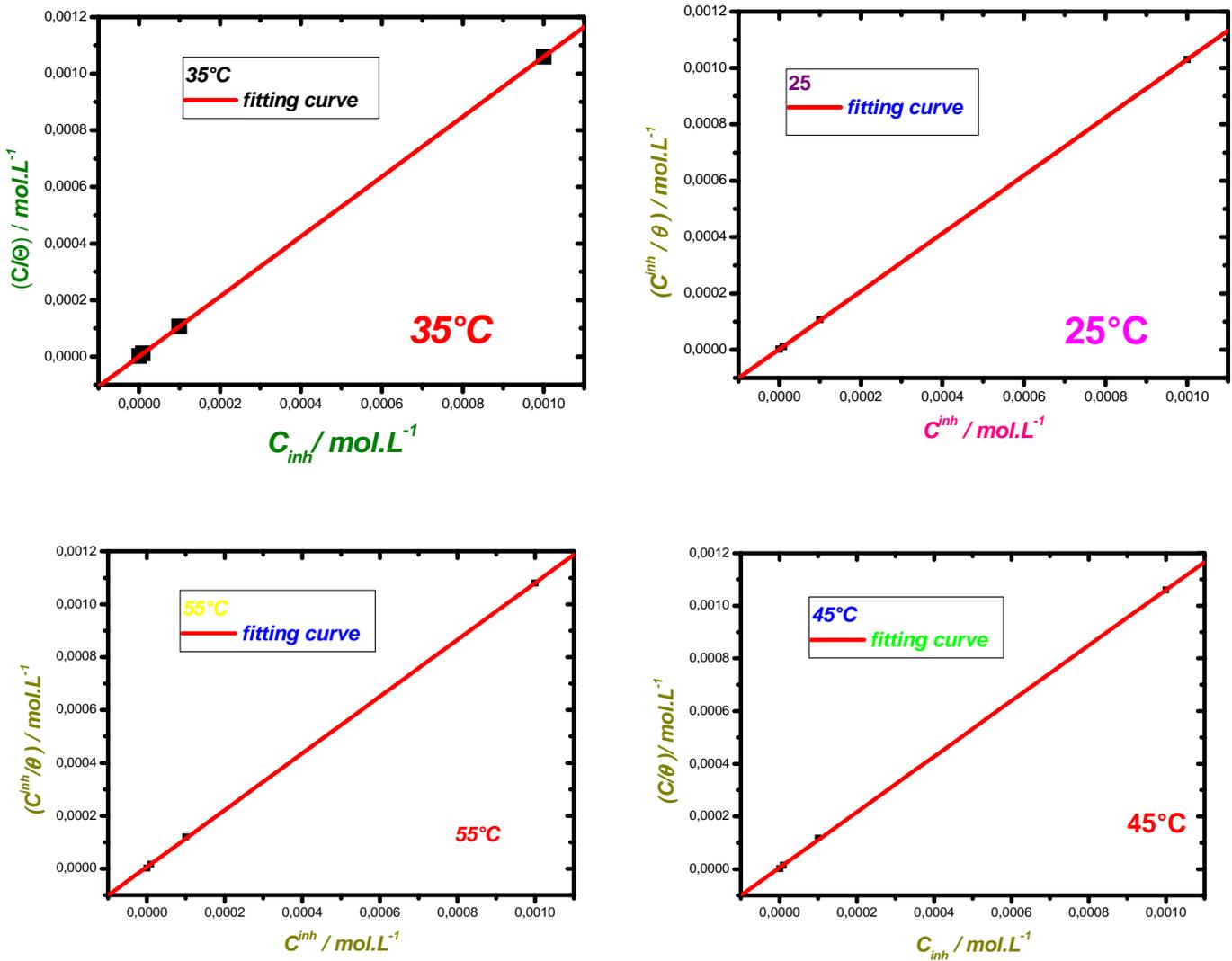


Figure III.18 : Courbes de l'isotherme d'adsorption de Langmuir pour l'acier doux dans HCl 1M en présence de BYMB à différentes concentrations et à différentes température

..

Inhibiteur	T (k)	$K_{ads}$ ( $\text{L.mol}^{-1}$ )	R	La pente	$\Delta G_{ads}$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
BYMB	298	$6,16 \cdot 10^5$	0,99	1.02	-43
	308	$5,80 \cdot 10^5$	1	1.05	-44,3
	318	$1,80 \cdot 10^5$	1	1.05	-42.6
	328	$1,62 \cdot 10^5$	0,99	1.07	-43,7

Tableau III.19 : Vérification du modèle de Langmuir

**Analyse des résultats :**

L'analyse de ces courbes montre que la variation du rapport  $C/\theta$  en fonction de la concentration en inhibiteur est sensiblement linéaire dans tout le domaine de température étudié. Ce qui indique que l'adsorption du BYMB sur la surface de l'acier en milieu HCl 1M obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Le coefficient de corrélation  $r$  est proche de 1 ( $>0,99$ ), confirme la validité du modèle choisi.

Les valeurs des paramètres thermodynamiques (Tableau III.19) ont alors été calculées à partir du modèle de Langmuir :

Les valeurs du coefficient d'adsorption ( $K_{ads}$ ), déterminées par extrapolation des droites obtenues précédemment à l'axe  $C_{inh}/\theta$  (Figure III.19), nous a permis ensuite d'accéder à les valeurs des énergies libres standard d'adsorption ( $\Delta G_{ads}^0$ ) à partir de l'équation de Van't Hoff

$$\Delta G_{ads}^0 = -R T \ln 55,5 K_{ads}$$

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

- ➡ L'examen du tableau III.19 montre que les valeurs des coefficients d'adsorption sont assez élevées et qu'elles diminuent légèrement avec l'élévation de la température. Ces valeurs sont caractéristiques d'une forte adsorption de l'inhibiteur à la surface de l'acier.
- ➡ Les valeurs obtenues de  $\Delta G_{ads}^0$ , sont négatives, ce qui indique la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique. Par ailleurs, les données de la littérature [21,28,34,] montrent que des valeurs de  $\Delta G_{ads}^0$  voisines ou supérieures à  $-20 \text{ kJ.mol}^{-1}$  sont généralement liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et les charges du métal (physisorption). En revanche, des valeurs de  $\Delta G_{ads}^0$  voisines ou inférieures à  $-40 \text{ kJ/mole}$  correspondent à un transfert de charges entre les molécules de l'inhibiteur et la surface du métal (chimisorption) avec formation de liaisons covalentes ou de coordination.
- ➡ Dans la présente étude, et en accord avec la littérature [22,23,24], les grandes valeurs de  $\Delta G_{ads}^0$  (plus négative que  $-40 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) nous ont permis d'avancer que le BYMB est fortement chimisorbé sur la surface de l'acier.

**RÉFÉRENCE BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] C. Fiaud, Inhibiteurs de corrosion, Techniques de l'ingénieur, COR1005.
- [2] D. Landolt, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux. Traité des matériaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1993).
- [3] W. Machu, Proc. 3rd European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ.Ferrara, Italy, Suppl. n°5 (1971) 107.
- [4] R.L. Every (R.I. Chaque ?), O.L. Riggs, Mat. Prot., 3, 46 (1964).
- [5] A. Singh, S. Chaudray, Br. Corros. J., 31 (1996) 300.
- [6] G. Moretti, G. Quartone et al, Br. Corros. J., 31 (1996) 49.
- [7] D. Shetty, P. Shetty et al, Mater. Lett., 61, Issues 11-12 (2007) 2347.
- [8] S.M.A. Hosseini, A. Azimi, Corros. Sci., 51 (2009) 728.
- [9] M.A. Quraishi, F.A. Ansari, D. Jamal, Mater. Chem. and Physics, 77 (2002) 687.
- [11] A. B. Da Silva, E. D'Elia et al, Corros. Sci., 52 (2010) 788.
- [21] E. Bayol, K.Kayakırlmaz, M. Erbil, Materials Chemistry and Physics,104 (2007)74.
- [25] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva et al., Corros. Sci., 45 (2003) 33.
- [28] J. Aljourani, K. Raeissi,M.A. Golozar, Corros. Sci.,51(2009) 1836.- 68 -

## Conclusion générale

L'étude menée dans le cadre de ce travail a porté sur l'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone par un composé organique dérivé de la mercaptobenzimidazole (BYMB) dans un milieu acide chlorhydrique molaire. Pour ce faire, un couplage des méthodes gravimétriques et électrochimiques est classiquement prévu. Les principaux résultats de cette étude auxquels nous avons abouti peuvent être résumés comme suit :

- ✓ La concordance des résultats issus des différentes techniques.
- ✓ L'étude gravimétrique a montré que la vitesse de corrosion diminue tandis que l'efficacité croît avec la concentration en inhibiteur et atteint une valeur maximale de 98 %.
- ✓ La méthode électrochimique stationnaire révèle que l'addition de l'inhibiteur, à des concentrations de plus en plus importantes, entraîne une diminution des densités des courants dans les deux branches cathodiques et anodiques avec un léger déplacement du potentiel de corrosion de part et d'autre de celui en absence d'inhibiteur. Ce résultat témoigne du caractère mixte de l'inhibiteur BYMB avec une prédominance cathodique.
- ✓ La méthode électrochimique transitoire atteste de résistances de transfert de charges plus élevées accompagnées de plus en plus faibles de valeurs des capacités de double couche lorsque la concentration du BYMB croît. Ces résultats justifient l'adsorption du BYMB à la surface métallique.
- ✓ L'étude de l'influence de la température sur la cinétique de la corrosion nous a permis la compréhension du mode d'action de l'inhibiteur. En effet ce composé agit par simple adsorption physique et chimique à la surface du métal bloquant ainsi les sites actifs et par suite diminuent les courants de corrosion.