

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE CONSTANTINE 1
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° d'ordre :
Série :

THESE

Présentée par :

Mina BOULKROUNE

En vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES EN CHIMIE

Option : **Chimie Analytique et Physique**

THEME

**INHIBITION DE LA CORROSION DU ZINC EN MILIEU
ACIDE**

Soutenu le : 04/ 02 / 2014

Devant le jury :

Président :	T. Douadi	Professeur	Université Ferhat Abbas - Sétif
Rapporteur :	A.Chibani	Professeur	Université Constantine 1
Examineurs :	S. Chafaa	Professeur	Université Ferhat Abbas - Sétif
	C. Mouats	Professeur	Université Constantine 1

A mes parents

A mon frère et mes sœurs

A toute ma famille

A tous ceux qui me sont chers

Avant propos

Les travaux présentés dans cette thèse ont été réalisés à l'unité de recherche CHEMS de l'université Constantine1 sous la direction de Monsieur le Professeur A. Chibani. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour la confiance qu'il m'a accordée en m'accueillant dans son équipe et pour toutes les connaissances que j'ai acquises à ses côtés. Je tiens également à le remercier d'avoir accepté de diriger ce travail et d'avoir mis à ma disposition tous les moyens qui m'ont permis de mener à terme cette étude et aussi pour ses précieux conseils et ses encouragements.

Je remercie vivement Monsieur T. Douadi, Professeur à l'université Ferhat Abbas de Sétif, pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ce travail ainsi que pour l'honneur qu'il m'a fait en présidant le jury de cette thèse.

Qu'il me soit permis d'adresser mes remerciements à Monsieur S. Chafaa, Professeur à l'université Ferhat Abbas de Sétif pour m'avoir fait l'honneur d'appartenir à ce jury.

Je remercie également Monsieur C. Mouats, Professeur à l'université Constantine1, qui a aimablement accepté de siéger à ce jury pour juger ce travail.

Je ne saurais oublier tous mes amis ainsi que tous les membres du laboratoire dont l'aide et l'amitié m'ont été un grand soutien moral au cours de la réalisation de ce travail.

Je souhaite exprimer ma reconnaissance envers toutes les personnes qui ont, d'une manière ou d'une autre, participé à la réalisation de ce travail.

Enfin je ne saurais assez exprimer ma sincère gratitude à l'égard de ma famille pour son soutien sans faille durant toutes ces années.

Grand merci à toute personne ayant contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.

Table des Matières

Introduction générale	1
<hr/>	
Chapitre I	
Corrosion et protection	
<hr/>	
I.1. Introduction	3
I.2. La corrosion	3
I.2.1. Les modes de corrosion	4
I.2.1.1. Corrosion chimique	4
I.2.1.2. Corrosion électrochimique	4
I.2.1.3. Corrosion biologique	4
I.2.1.4. Corrosion liée à des facteurs mécaniques	5
I.3. Stabilité et corrosion du Zinc	5
I.3.1. Le Zinc	5
I.3.2. Préparation	5
I.3.3. Utilisation du zinc	6
I.3.4. Stabilité du Zinc en milieu aqueux	6
I.4. Les inhibiteurs de corrosion	7
I.4.1. Historique	7
I.4.2. Définition	8
I.4.3. Les classes d'inhibiteurs	9
I.4.3. 1. Domaine d'application	9
I.4.3. 2. Composition chimique	10
I.4.3.3. Influence sur les réactions électrochimiques partielles	10
I.4.3.4. Mécanismes d'inhibition	11
I.4.4. Inhibition de la corrosion en milieu acide	13
I.4.4.1. Inhibiteurs spécifiques à la corrosion du zinc	13
I.4.4.2. Utilisation des thiophènes comme inhibiteurs de la corrosion en milieu acide	16

Chapitre II

Méthodes et conditions expérimentales

II.1. Matériau	21
II.2. Milieu d'étude	22
II.3. Les méthodes d'évaluation de la corrosion	24
II.3.1. La gravimétrie	24
II.3.2. Les méthodes électrochimiques	24
II.3.2.1. Le suivi du potentiel en circuit ouvert	25
II.3.2.2. Les courbes de polarisation	25
II.3.2.3. Méthode transitoire : la spectroscopie d'impédance électrochimique	26
II.3.2.3.1. Principe	27
II.3.2.3.2. Représentations graphiques	28
II.3.2.3.3. Circuits équivalents	30
II.3.3. Analyse de la surface	31
II.3.3.1. La microscopie électronique à balayage (MEB)	31
II.3.3.2. Spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS)	31
II.4. Conditions opératoires	31
II.4.1. Tests gravimétriques	31
II.4.2. Tests électrochimiques	32
II.4.2.1. Mesure du potentiel libre	32
II.4.2.2. La polarisation potentiodynamique	32
II.4.2.3. La spectroscopie d'impédance électrochimique	33
II.4.3. Analyse de la surface	33

Chapitre III

Étude du comportement du zinc en milieu acide

III.1. Effet de la nature de l'acide sur la corrosion du zinc	34
III.2. Effet de la concentration de l'acide phosphorique	35
III.3. Effet de la durée d'exposition au milieu acide phosphorique	36
III.4. Effet de la température sur la corrosion du zinc en milieu H₃PO₄ 1M	37

III.5. Effet de la présence de quelques anions sur la corrosion du zinc en milieu H₃PO₄ 1M	38
III.5.1. Effet des nitrates sur la corrosion du zinc en milieu H₃PO₄ 1M	38
III.5.1.1. Etude gravimétrique	39
III.5.1.2. Suivi du potentiel en circuit ouvert	40
III.5.1.3. Analyse de la surface	41
III.5.2. Effet des phosphates sur la corrosion du zinc en milieu H₃PO₄ 1M	42
III.5.2.1. Etude gravimétrique	42
III.5.2.2. Suivi du potentiel en circuit ouvert	44
III.5.2.3. Analyse de la surface	45
III.5.3. Effet des chromates sur la corrosion du zinc en milieu H₃PO₄ 1M	46
III.5.3.1. Etude gravimétrique	46
III.5.3.2. Suivi du potentiel en circuit ouvert	47
III.5.3.3. Analyse de la surface	48
III.6. Conclusion	50

Chapitre IV

Etude de l'inhibition de la corrosion du zinc par les thiophènes

IV.1. Effet des thiophènes sur la corrosion du zinc en milieu H₃PO₄ 1M	51
IV.2. Inhibition de la corrosion du zinc par le 2-acétylthiophène (AcT)	54
IV.2.1. Etude gravimétrique	54
IV.2.2. Suivi du potentiel en circuit ouvert	56
IV.2.3. Les courbes de polarisation	57
IV.2.4. La spectroscopie d'impédance électrochimique	59
IV.2.5. Effet de la température	61
IV.2.6. L' isotherme d'adsorption	65
IV.2.7. Analyse de la surface	68
IV.3. Inhibition de la corrosion du zinc par le 2-thiophène carboxaldehyde (TCAI)	70
IV.3.1. Etude gravimétrique	70
IV.3.2. Suivi du potentiel en circuit ouvert	71
IV.3.3. Les courbes de polarisation	72
IV.3.4. La spectroscopie d'impédance électrochimique	74
IV.3.5. Effet de la température	77

IV.3.6. L' isotherme d'adsorption	80
IV.3.7. Analyse de la surface	82
IV.4. Conclusion	84
Conclusion générale	86
Références bibliographiques	88
Liste des figures	95
Liste des tableaux	99
Résumé	101
Abstract	102
ملخص	103

Introduction générale

Dans l'industrie, les acides sont utilisés dans le décapage et le nettoyage des métaux. La nature de l'acide utilisé dans cette opération est fonction du métal et du type de pollution. D'une manière générale, les oxydes métalliques présentent un caractère basique ou amphotère pour certains (cas de l'alumine par exemple). C'est la raison pour laquelle les solutions de décapage sont essentiellement acides et plus particulièrement composées d'acides minéraux, peu onéreux et faciles à retraiter.

Pour enlever les dépôts indésirables présents sur les surfaces des métaux, les pièces métalliques sont immergées dans des bains acides dans lesquels l'attaque acide entraîne la dissolution des dépôts mais aussi partiellement celle de la surface métallique. Dans le but de réduire la dissolution du métal et la consommation de l'acide, des inhibiteurs de corrosion doivent être ajoutés au bain de traitement. Ces substances doivent répondre à un certain nombre d'exigences : ils doivent limiter la dissolution du métal, ne pas retarder l'action de l'acide sur les impuretés, être efficaces à faibles concentrations et être les moins toxiques possibles.

Les hétérocycles sont généralement d'excellents inhibiteurs de la corrosion des métaux en milieu acide. Les résultats encourageants obtenus avec les thiophènes dans l'inhibition de la corrosion de quelques métaux [FOU 1986, FOU 2011, BEN 2006, GAL 2005], nous ont incités à évaluer l'efficacité inhibitrice d'une série de thiophènes substitués en position 2, sur la corrosion du zinc en milieu H_3PO_4 .

Ce manuscrit comporte quatre chapitres :

Le chapitre 1 est consacré à une mise au point bibliographique sur la corrosion et les inhibiteurs de corrosion, et plus spécialement, ceux utilisés pour la protection du zinc en milieu acide.

Le chapitre 2 présente les techniques chimiques et électrochimiques utilisées dans cette étude. Les méthodes de caractérisation mises en œuvre ainsi que les conditions expérimentales adoptées sont également représentées dans ce chapitre.

Les résultats expérimentaux sont regroupés dans deux chapitres :

Le chapitre 3 est relatif à l'étude du comportement du zinc en milieu acide phosphorique ainsi qu'à l'influence de certains paramètres sur le processus de corrosion, tels que la concentration de l'acide, le temps d'immersion, la température et la présence de quelques anions. Les tests gravimétriques et électrochimiques sont complétés par des observations à la Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Le chapitre 4 porte sur l'évaluation de l'efficacité inhibitrice d'une série de thiophènes sur la corrosion du zinc en milieu acide phosphorique. Cette étude comprend :

- L'influence de l'inhibiteur sur les réactions électrochimiques partielles de la corrosion à l'aide des techniques électrochimiques.
- La mise en évidence du processus d'adsorption pour expliquer les interactions métal-inhibiteur.
- L'analyse de la surface métallique par microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'EDS (analyse dispersive en énergie de rayons X).

Chapitre I

Corrosion et protection

Ce chapitre est consacré à la présentation de généralités sur l'inhibition de la corrosion et à une mise au point bibliographique sur les inhibiteurs de corrosion utilisés en milieu acide.

I.1. Introduction

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, en effet le métal n'est en général plus stable, il devient sensible à la corrosion qui se manifeste sous des aspects plus variés.

Les progrès de la technique, qui ont amené à l'utilisation croissante des matériaux métalliques, ont entraîné aussi une augmentation grandissante des pertes par corrosion et ont conduit à en chercher les causes et à en trouver les solutions [LAM 1994].

I.2. La corrosion

Le terme corrosion provient du latin *corrodere*, qui signifie ronger, attaquer. La corrosion, au sens large, peut s'exprimer comme la détérioration d'un matériau par le milieu dans lequel il se trouve. Elle résulte d'interactions physico-chimiques entre le matériau

métallique et son environnement, entraînant des modifications des propriétés du métal souvent accompagnées d'une dégradation fonctionnelle de ce dernier (altération de ses propriétés mécaniques, électriques, optiques, esthétiques, etc.). Observé depuis toujours, ce phénomène n'est étudié scientifiquement que depuis 1830 [LAM 1994].

I.2.1. Les modes de corrosion

Le phénomène de corrosion peut se développer suivant différents processus :

I.2.1.1. Corrosion chimique

Elle correspond à la réaction du matériau métallique avec une phase gazeuse ou une phase liquide [PER 1999]; dans le premier cas on parle de corrosion sèche et il se forme un dépôt solide plus ou moins protecteur. Les cas de corrosion chimique par une phase liquide et ne relevant pas de la corrosion électrochimique sont extrêmement rares. On peut cependant citer l'exemple de la réaction d'un métal avec un autre métal liquide comme lors de la formation d'un amalgame entre le mercure liquide et des métaux tels que le cuivre, le cadmium, ... etc. [PER 1999].

I.2.1.2. Corrosion électrochimique

C'est le mode le plus fréquent. Elle se traduit par des transferts électroniques entre un métal et une solution électrolytique à son contact (circulation d'un courant électrique) [SUT 1998].

I.2.1.3. Corrosion biologique

Elle résulte de l'action de bactéries ou de produits provenant de l'activité bactérienne tels que des acides organiques ou des gaz comme CO₂ et SO₂, sur le matériau métallique. Les canalisations enterrées sont sujettes à ce type de corrosion [PER 1999].

I.2.1.4. Corrosion liée à des facteurs mécaniques

Des phénomènes de corrosion ont parfois lieu lorsque le matériau est en présence d'une sollicitation mécanique externe ou interne [LAN 1993], telle que : les frottements, l'érosion, l'abrasion, les vibrations,...etc.

I.3. Stabilité et corrosion du Zinc

I.3.1. Le Zinc

Le zinc est employé depuis l'Antiquité sous forme d'alliages avec le cuivre et l'étain, il a été cité pour la première fois sous sa dénomination actuelle par Paracelsus dans son traité *De re metallurgica* au début du XVI^e siècle. Son exploitation a commencé en Angleterre en 1740, mais il ne fut considéré comme un élément à part entière qu'en 1746.

Le zinc est assez abondant dans la croûte terrestre. On ne le trouve pas à l'état libre dans la nature, mais sous deux formes principales : d'une part, les variétés sulfurées, blende et wurtzite ; d'autres part, les variétés oxydées, smithsonite, hydrozincite (carbonates), franklinite, zincite (oxydes), hémimorphite (ou calamine), willemite (silicates). Les teneurs en zinc du minerai varient de 2 à 12 % [UNI 1965]. Les minerais à partir desquels on prépare le zinc sont principalement les blendes.

I.3.2. Préparation

Il existe deux procédés d'extraction du zinc, l'extraction par **voie thermique** et **l'extraction par voie humide**, ou **procédé électrolytique**. Dans les deux cas, la première étape consiste à transformer le minerai en oxyde, par grillage à haute température. Ensuite on procède à une désulfuration du produit. L'oxyde final contient alors de 0,1 à 0,5 % de soufre.

Dans le procédé d'extraction par voie thermique, l'oxyde de zinc est réduit par du carbone à une température voisine de 1200 °C [CRO 1983]. Le zinc est récupéré sous forme gazeuse, puis condensé en liquide qui contient de 0,5 à 1,5 % d'impuretés (fer, arsenic, cadmium et plomb). On effectue ensuite un raffinage par liquation. On récupère ainsi un métal de pureté atteignant 99,99 %.

Lors de l'extraction par voie électrolytique, l'oxyde de zinc est dissous dans l'acide sulfurique [CRO 1983], après élimination des impuretés, la solution de sulfate de zinc

obtenue est électrolysée. Le zinc extrait par électrolyse est généralement très pur (99,95 - 99,99 %).

I.3.3. Utilisation du zinc

Le zinc est l'un des métaux les plus utilisés dans l'industrie, son application s'étend de la construction à l'agriculture, en passant par l'électroménager, l'automobile, les équipements industriels, etc. Il est employé soit sous forme massive, soit allié à d'autres métaux. On l'utilise principalement comme revêtement protecteur anti-corrosion des aciers (galvanisation).

Il est également employé dans la construction sous forme de tôles laminées qui sert surtout à la réalisation des toitures [CRO 1983].

Des anodes sacrificielles de zinc sont utilisées dans les systèmes de protection cathodiques pour protéger les coques de navire ou les conduites enterrées contre la corrosion [BRA 1965]. On le trouve également dans les plaques des piles électriques sèches.

I.3.4. Stabilité du Zinc en milieu aqueux

Thermodynamiquement instable en présence d'eau et de solutions aqueuses, le zinc tend à se dissoudre dans les solutions acides, neutres, ou fortement alcalines [POU 1963].

Le facteur essentiel agissant sur le comportement de corrosion du zinc dans des environnements aqueux, est le pH de la solution. D'autres facteurs tels que l'agitation, l'aération, la température, la polarisation, et la présence des inhibiteurs peuvent également avoir un effet sur le taux de corrosion. Dans la gamme de pH de passivation pour le zinc, un film protecteur se forme sur la surface du zinc et le protège en ralentissant la corrosion [AGA 2000]. La nature du film protecteur dépend de la composition chimique de l'environnement. Feiknecht a observé que différentes variétés d'hydroxydes peuvent se former lors de la corrosion du zinc par des solutions aqueuses [POU 1963]. En présence de solutions modérément alcalines, de pH compris entre environ 8.5 et 10.5, le zinc peut, conformément à *la figure I.1*, se recouvrir d'un film d'hydroxyde.

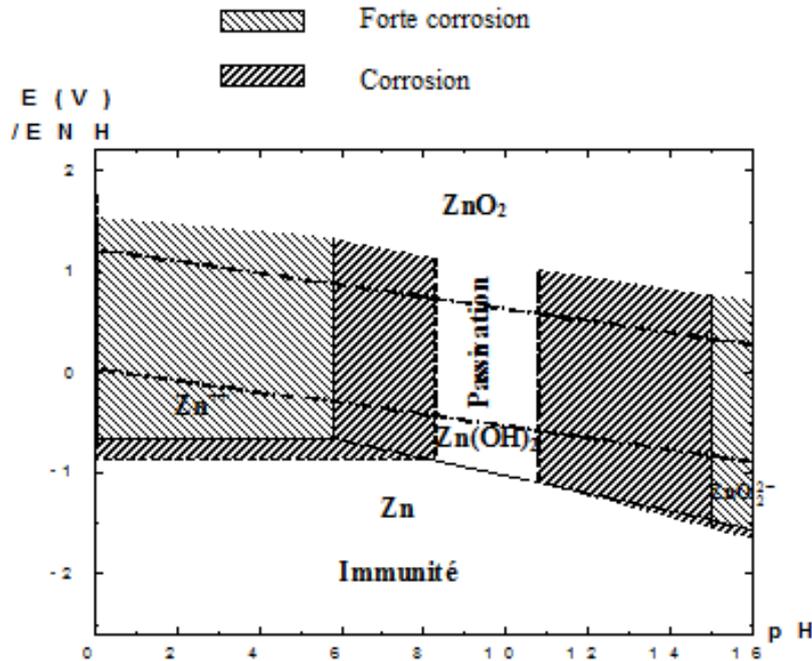


Figure I.1. Diagramme d'équilibres tension-pH du système zinc-eau, à 25°C

La figure I.1 représente un diagramme établi en considérant une passivation par un film de $Zn(OH)_2$. On remarque qu'à $pH = 7$ le zinc se corrode. Cependant, dans un milieu riche en CO_2 , il se forme un carbonate $ZnCO_3$, ou bien $ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2$ qui étant insolubles, modifient le diagramme par l'élargissement de la zone de passivation de $pH = 6$ à $pH = 11$ [PET 1979].

I.4. Les inhibiteurs de corrosion

En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir 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).

I.4.1. Historique

L'idée d'inhiber est très ancienne et remonte au moyen âge où les maîtres armuriers ajoutaient de la farine ou de la levure pour éviter la fragilisation des armes lors d'un décapage

acide [VAR 2002]. Le mot **inhibition** a été employé en chimie et en science de la corrosion depuis 1907 [VAR 2002].

En 1945, on comptait moins de 30 articles traitant l'inhibition de la corrosion. Dans un article de 1948 [WAL 1948], Waldrip se référait à un rapport datant de 1943 portant sur la protection contre la corrosion des puits de pétrole. 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 sels de déneigement, des raffineries de pétrole, des pétroliers...etc. Les articles publiés durant cette période témoignent d'un grand développement technologique en matière d'inhibition. En 1970, 647 articles traitant l'inhibition de la corrosion sont dénombrés [HAM 1973].

I.4.2. Définition

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte original contre la corrosion des métaux. L'originalité vient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même mais par l'intermédiaire du milieu corrosif.

Selon la norme ISO 8044, un inhibiteur est une substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité, celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif [FIA 2002].

L'association nationale des ingénieurs de corrosion aux Etats-Unis (NACE) définit l'inhibiteur de corrosion comme étant un composé chimique qui, ajouté en faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion du métal en contact avec le milieu corrosif [NGC 1965].

L'action particulière d'un inhibiteur de corrosion peut s'avérer complexe car elle dépend du couple milieu corrosif-métal et est fonction de la température et des concentrations utilisées.

Un inhibiteur est efficace s'il satisfait un certain nombre de critères. Pour cela, il doit :

- réduire la vitesse de corrosion du métal sans affecter les propriétés physicochimiques du milieu ou du métal,

- être stable aux températures d'utilisation et en présence des autres constituants du milieu, en particulier avec les oxydants,
- être soluble et dispersible dans le milieu,
- être efficace à faible concentration,
- respecter les normes de non-toxicité,
- être peu onéreux.

I.4.3. Les classes d'inhibiteurs

Il existe plusieurs façons de classer les inhibiteurs de corrosion. Généralement, ils sont classés en fonction de leur domaine d'application, de la formulation des produits (inhibiteur organique, inhibiteur inorganique), de la réaction électrochimique inhibée (inhibiteur cathodique, inhibiteur anodique ou mixte), ou du mécanisme réactionnel mis en jeu (adsorption, passivation, précipitation et élimination de l'agent corrosif) [FIA 2002, LAN 1997, TRA 1970, BRA 1992].

I.4.3.1. Domaine d'application

Dans la classification relative au domaine d'application, on peut distinguer les inhibiteurs de corrosion utilisés en milieux aqueux, organiques ou gazeux. Ceux utilisés en milieux aqueux sont choisis en fonction du pH du milieu. Les inhibiteurs pour milieux acides sont employés, entre autres, pour éviter une attaque chimique des métaux lors du décapage. Dans l'industrie pétrolière on les ajoute aux fluides de forage. Les inhibiteurs pour milieux neutres servent surtout à protéger les circuits d'eau de refroidissement.

En milieu organique, les inhibiteurs de corrosion sont utilisés dans les lubrifiants pour moteurs et dans l'essence. Ces liquides contiennent souvent des traces d'eau et des espèces ioniques qui peuvent provoquer une corrosion. Les inhibiteurs sont également utilisés dans les peintures (les pigments inorganiques ou les tannins).

Enfin, les inhibiteurs pour phases gazeuses sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets métalliques pendant le transport et le stockage. Il s'agit le plus souvent de composés organiques ayant une pression de vapeur élevée. Ces composés s'adsorbent sur la surface métallique et la protègent contre la corrosion atmosphérique [LAN 1993].

I.4.3. 2. Composition chimique

Dans la classification relative à la formulation des produits, on peut distinguer les inhibiteurs organiques et les inhibiteurs minéraux.

- Les inhibiteurs organiques.

Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière. Ils comportent une partie non polaire, hydrophobe, constituée d'une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels : *amine* ($-NH_2$), *hydroxyle* ($-OH$), *mercapto* ($-SH$), *phosphonate* ($-PO_3H_2$), *sulfonate* ($-SO_3H$), *carboxyle* ($-COOH$) et leurs dérivés (les groupes fonctionnels usuels, permettant de se fixer sur la surface du métal). Les inhibiteurs organiques sont généralement utilisés en milieu acide ; cependant, en raison de leur écotoxicité, ils sont de plus en plus utilisés en milieu neutre/alcalin.

- Les inhibiteurs minéraux.

Les inhibiteurs minéraux sont utilisés en milieu neutre/alcalin mais rarement en milieu acide. Ce sont souvent leurs produits de dissociation (anion ou cation) qui sont efficaces en tant qu'inhibiteurs de corrosion. Parmi les anions inhibiteurs, on trouve les chromates, les phosphates, les molybdates, les nitrates, les nitrites, les silicates, etc... et parmi, les cations inhibiteurs on trouve essentiellement les ions Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH .

Les inhibiteurs minéraux sont de moins en moins utilisés en raison de leur toxicité. Leur emploi se limite à certains systèmes en circuit fermé [NACE 1965, LAN 1997, TRA 1970].

I.4.3.3. Influence sur les réactions électrochimiques partielles

D'après leur influence sur la vitesse des réactions électrochimiques partielles, on différencie trois types d'inhibiteurs : **anodiques**, **cathodiques** et **mixtes**.

- Un **inhibiteur anodique** diminue la densité de courant partiel anodique et déplace le potentiel de corrosion dans le sens positif.

Même si les inhibiteurs anodiques sont très efficaces et souvent utilisés, ils ont généralement une propriété indésirable: si la teneur en inhibiteur est/ou devient progressivement abaissée, la surface métallique n'est plus entièrement couverte, et elle fonctionne comme anode, obtenant ainsi une combinaison dangereuse, une petite anode et une grande cathode, conduisant à la corrosion par piqûres. Dans ce cas, l'inhibiteur fait plus de mal que de bien. C'est pour ça que les inhibiteurs anodiques sont souvent désignés comme dangereux.

- **Un inhibiteur cathodique**, au contraire, diminue la densité de courant partiel cathodique et déplace le potentiel de corrosion dans le sens négatif. Du fait de leur mode d'action, les inhibiteurs cathodiques sont considérés comme plus sûrs que les inhibiteurs anodiques car ils ne risquent pas de favoriser la corrosion localisée.

- **Un inhibiteur mixte** diminue la vitesse des deux réactions partielles, mais il modifie peu le potentiel de corrosion [LAN 1997].

I.4.3.4. Mécanismes d'inhibition

D'après le mécanisme réactionnel, on distingue l'inhibition par : Adsorption, Passivation, Précipitation ou Elimination de l'agent corrosif.

- **Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique**

La corrosion peut être ralentie suite à l'adsorption d'un inhibiteur à la surface du métal. Les inhibiteurs agissant par adsorption sont en général les inhibiteurs organiques. Ils empêchent l'action du milieu agressif en se fixant sur la surface du métal. Leur fixation se fait principalement par la fonction active de l'inhibiteur, cependant, les parties polaires peuvent être également adsorbées.

Entre l'espèce adsorbée et la surface métallique existent deux types de liaisons: liaison électrostatique et liaison chimique, donc deux types distincts d'adsorption: la physisorption et la chimisorption.

La première, encore appelée adsorption physique conserve l'identité aux molécules adsorbées ; trois types de forces sont à distinguer :

- Les forces de *dispersion* (Van der waals, London) toujours présentes,
- Les forces *polaires*, résultant de la présence de champ électrique,
- Les liaisons *hydrogène* dues aux groupements hydroxyle ou amine.

La chimisorption, au contraire, 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 doublés non appariés des molécules inhibitrices tels que O, N, S, P, etc. (tous ces atomes se distinguant des autres par leur grande électronégativité). L'adsorption chimique s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées, et présente souvent un mécanisme irréversible [BOM 2005].

Le degré d'inhibition dépend de l'équilibre entre les espèces dissoutes et celles adsorbées. Un tel équilibre est exprimé par une des isothermes d'adsorption.

- Inhibition par passivation

Les inhibiteurs agissant par passivation sont en général les inhibiteurs minéraux. Ils provoquent la passivation spontanée du métal en renforçant la couche d'oxyde formée naturellement sur la surface du métal. Ils se réduisent sur les pores de la couche d'oxyde/hydroxyde plus ou moins protectrice qui se forme naturellement sur la surface du métal. L'ion chromate est l'un des inhibiteurs passivant par excellence mais son caractère cancérigène et sa forte toxicité réduisent notablement son utilisation. Des agents tampons, qui augmentent le pH près de la surface métallique, peuvent aussi favoriser la passivation dans certains cas.

- La formation de films superficiels par précipitation

Les inhibiteurs agissant par précipitation provoquent la formation d'un film superficiel constitué de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles formés lors de la précipitation des produits de réaction cathodique tout en bloquant la dissolution anodique. Il s'agit généralement de sels d'acide faible et de base forte comme les borates, les silicates, les phosphates, les polyphosphates et les sels de zinc [FIA 2002, LAN 1997, BRA 1992].

- Elimination de l'agent corrosif

L'inhibition par l'élimination de l'agent corrosif n'est applicable que dans des systèmes fermés. Elle se pratique notamment dans les circuits d'eau chaude fermés des centrales thermiques. Une faible quantité de sulfite de sodium (Na_2SO_3) ou d'hydrazine (N_2H_4) ajoutée

à l'eau préalablement dégazée et désionisée, supprime les dernières traces d'oxygène et élimine ainsi la corrosion [LAN 1997].

I.4.4. Inhibition de la corrosion en milieu acide

Parmi les inhibiteurs pour solutions acides, on trouve un grand nombre de substances organiques différentes, notamment des molécules aromatiques et des macromolécules à chaînes linéaires ou branchées. Ils s'adsorbent à la surface du métal et ralentissent ainsi la corrosion. Leur efficacité dépend, entre autres, de leur structure moléculaire et de leur concentration.

Les molécules organiques utilisées comme inhibiteurs contiennent une partie non polaire, hydrophobe et relativement volumineuse, constituée principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène, et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels, tels $-NH_2$ (amine), $-SH$ (mercapto), $-OH$ (hydroxyle), $-COOH$ (carboxyle), $-PO_3$ (phosphate) et leurs dérivés. La molécule se lie à la surface par son groupe fonctionnel, alors que sa partie non polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active. Ce phénomène ne se limite d'ailleurs pas aux solutions acides, il s'applique à tous les inhibiteurs organiques [LAN 1997].

I.4.4.1. Inhibiteurs spécifiques à la corrosion du zinc

Le zinc métallique a de nombreux usages. Son utilisation s'étend à différents domaines, à savoir la construction, l'agriculture, l'électroménager, l'automobile, les équipements industriels, etc..

L'inhibition de la corrosion du zinc en milieu acide a fait l'objet de nombreuses études dans lesquelles différentes techniques ont été utilisées. Nous citons ici quelques résultats.

Talati et coll. [TAL 2005] ont étudié les aniline-*N*-salicylidènes substitués en position méta (aniline-*N*-salicylidene (ANS), *m*-toluidene-*N*-salicylidene (*m*-TNS), *m*-anisidine-*N*-salicylidene (*m*-AnNS), *m*-chloroaniline-*N*-salicylidene (*m*-CNS) et *m*-aminophenol-*N*-salicylidene (*m*-APNS)) comme inhibiteurs de corrosion pour le zinc en milieu acide sulfurique. Une efficacité inhibitrice supérieure à 99% a été noté. Parmi ces cinq composés, il s'est avéré que le *m*-CNS présente des caractéristiques d'inhibition meilleures. Il ont également constaté que les inhibiteurs étudiés sont du type mixte avec une prédominance

cathodique, et que leur adsorption sur la surface métallique s'effectue selon l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

L'influence de l'hexamine et de l'aniline sur la corrosion du zinc en milieu acide phosphorique a été étudiée par Vashi et coll. [VAS 2010-a, VAS 2011]. Ils ont trouvé en utilisant la perte de poids et les courbes de polarisation, que l'efficacité inhibitrice des deux composés augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur, et diminue avec l'élévation de la température. L'étude a également révélé que ces composés agissent comme inhibiteurs mixtes et que leur adsorption sur la surface métallique suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

L'effet de quelques N-arylpyrroles substitués, à savoir le 1-(2-chlorophenyl)-2,5-diméthylpyrrole-3-carbaldehyde, le 1-(2-méthylphenyl)-2,5-diméthylpyrrole-3-carbaldehyde, le 1-phenyl-2,5-diméthylpyrrole-3-carbaldehyde, le 1-(2-chlorophenyl)-2,5-diméthylpyrrole-3,4-dicarbaldehyde, le 1-(2-méthylphenyl)-2,5-diméthylpyrrole-3,4-dicarbaldehyde et le 1-phenyl-2,5-diméthylpyrrole-3,4-dicarbaldehyde, sur la corrosion du zinc en milieu acide chlorhydrique 0.5 M a été étudié par Stupnisek-Lisac et coll., en utilisant la gravimétrie et les techniques électrochimiques [STU 1994]. Il a été trouvé que ces produits sont efficaces dans le milieu corrosif étudié et que contrairement à la plupart des inhibiteurs commerciaux utilisés en milieu acide, les N-arylpyrroles substitués sont des composés non toxiques et ne présentent aucun danger sur l'environnement.

Une étude de l'efficacité inhibitrice obtenue par l'extrait du *Nypa Fruticans* Wurmb, et celle obtenue par le 1,5 Diphenyl carbazone (DPC), sur la corrosion du zinc en milieu acide chlorhydrique, a été réalisée par Orubite-Okorosaye et coll. en utilisant la méthode gravimétrique [ORU 2004]. Les auteurs ont trouvé que les produits testés agissent par physisorption, et obéissent à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

Foad El-Sherbini et coll. [FOA 2005] ont étudié l'effet des acides gras éthoxylés (polyoxyéthylène(*n*)mono-oleate $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_8-\text{COO}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}]$, d'où $n = 20, 40$ et 80) sur la corrosion du zinc en milieu HCl 1M et H₂SO₄ 1M en utilisant la gravimétrie et les méthodes électrochimiques. Ils ont remarqué que l'efficacité inhibitrice devient plus importante au fur et à mesure que la chaîne de l'acide gras est plus longue.

L'effet d'un certain nombre d'additifs sur la dissolution du zinc dans HCl 3N a été examiné par Aziz et coll. [AZI 1965] en utilisant la méthode thermométrique de Mylius et la mesure de la perte de poids. Les résultats ont montré que parmi les additifs testés, la gélatine, l'albumine d'œufs, le glycogène, l'amidon, la 8-hydroxyquinoline, la carboxy-cellulose (tylose KN-2000), la carboxy-cellulose (tylose KN-25) et la méthylcellulose (tylose SL-600) ont un pouvoir inhibiteur sur la corrosion du zinc. Le p-toluènesulfonic acid, le sulfosalicylic acid et l'urée n'ont aucun effet sur la corrosion du zinc alors que la thiourée et le sulfate d'hydrazine jouent le rôle d'agents accélérateurs vis-à-vis de la corrosion du zinc en milieu acide chlorhydrique.

L'étude de l'inhibition de la corrosion du zinc en milieu H_3PO_4 1M par le Propyltriphenylphosphonium bromide (PrTPhPBr), le Propargyltriphenylphosphonium bromide (PgTPhPBr), le Cyclopropyltriphenylphosphonium bromide (CpTPhPBr), le Tetrabutylammonium bromide (TBuNBr), le Tetrabutylphosphonium bromide (TBuPBr) et le Benzyltributylammonium chloride (BTBuNCl) a été réalisée par Morad [MOR 1999] en utilisant les techniques électrochimiques à savoir les courbes de polarisation et la spectroscopie de l'impédance électrochimique. Selon l'auteur, parmi les composés étudiés, ceux qui contiennent un cycle aromatique offrent une meilleure inhibition à la corrosion et s'adsorbent sur la surface métallique suivant l'isotherme d'adsorption de Frumkin, alors que les autres composés obéissent à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Les tests électrochimiques ont révélé que les molécules ajoutées au milieu corrosif inhibent la corrosion du zinc sans avoir changé le mécanisme des réactions anodiques et cathodiques.

L'influence du 2-mercaptobenzimidazole (MBM) [WAN 2003] et celle du 2-mercaptopyrimidine (MPM) [WAN 2002] sur la corrosion du zinc en milieu acide phosphorique a été étudiée par Lin Wang et coll.. Les résultats obtenus indiquent que les deux composés contribuent positivement à l'inhibition de la dissolution du zinc, et que le MBM joue le rôle d'un inhibiteur mixte avec une prédominance anodique.

L'inhibition de la corrosion du zinc en milieu HCl 0.4 M par le (Z)-2-(2-(4-methoxyphenyl)hydrazono)-3-(5,6,7,8-tetrahydrocarbazol-9-yl)-3-oxopropanenitrile, le (Z)-2-(2-(4-chlorophenyl)hydrazono)-3-(5,6,7,8-tetrahydrocarbazol-9-yl)-3-oxopropanenitrile, le (Z)-2-(2-phenylhydrazono)-3-(5,6,7,8-tetrahydrocarbazol-9-yl)-3-oxopropanenitrile et le (Z)-2-(2-(4-nitrophenyl)hydrazono)-3-(5,6,7,8-tetrahydrocarbazol-9-yl)-3-oxopropanenitrile en

utilisant la perte de poids, les courbes de polarisation, la spectroscopie d'impédance électrochimique et la modulation de fréquence électrochimique, a été étudiée par Fouda et coll. [FOU 2010]. Il a été montré que l'efficacité inhibitrice de ces composés augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur, et diminue avec l'élévation de la température. Selon les auteurs, les inhibiteurs étudiés sont du type mixte, et leur adsorption sur la surface du métal s'effectue selon l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

Abdallah et coll. [ABD 2012] ont étudié l'effet de quelques dérivés du benzaldéhyde sur la corrosion du zinc en milieu HCl 0.5 M en utilisant la perte de poids, la polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Les auteurs ont constaté que le processus d'adsorption suit l'isotherme de Temkin et que les composés étudiés inhibent les réactions anodique et cathodique.

I.4.4.2. Utilisation des thiophènes comme inhibiteurs de la corrosion en milieu acide

Une étude a été menée par fouda et ses collaborateurs [FOU 1986] afin de vérifier le comportement du fer dans le milieu HNO₃ en présence des composés : Thiophène, 2-acetylthiophene, 2-thiophene carboxylic acid et 2-thiophene carboxaldehyde. Selon les auteurs, les composés étudiés agissent par adsorption sur les sites anodiques et cathodiques. Ils ont trouvé que l'introduction des groupements électrophiles dans la structure du thiophène augmente son efficacité inhibitrice, et que le 2-thiophene carboxaldehyde est le plus efficace par rapport au autres molécules étudiées.

D'autres dérivés du thiophène ont fait l'objet d'une étude réalisée par fouda et coll. [FOU 2011]. Les résultats des tests gravimétriques, et électrochimiques ont montré que le 2-Thienyl ethanol présente une meilleur inhibition de la corrosion du cuivre en milieu HNO₃, comparé au Thiophene et au 2-Thiophene carboxylic acid.

D'après une étude électrochimique, les dérivés du thiophène sous forme de : 2-amino-5,6-dihydro-4H-cyclopenta[b]thiophene-3-carboxylic acid, 2-amino-4,5,6,7-tetrahydrobenzo [b]thiophene-3-carboxylic acid et 2-amino-5,6,7,8-tetrahydro-4H-cyclohepta[b]thiophene-3-carboxylic acid, ont prouvé leur efficacité comme inhibiteurs de la corrosion de l'alliage Al-Si en milieu H₂SO₄. Fouda et ces collaborateurs [FOU 2010-a] ont trouvé que ces composés sont des inhibiteurs anodiques et que leur adsorption se fait selon l'isotherme de Temkin.

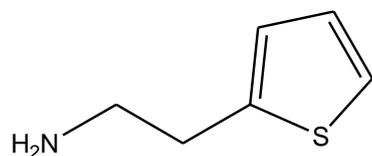
Le triphenyltin 2-thiophene carboxylate (TTC), un nouveau composé synthétisé et testé comme inhibiteur de corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique et phosphorique. L'étude a été réalisée en utilisant la gravimétrie, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Selon Benabdellah et ses collaborateurs [BEN 2006, BEN 2011], le TTC agit comme inhibiteur cathodique en milieu phosphorique, alors qu'en milieu chlorhydrique il se comporte comme inhibiteur mixte. L'adsorption de cette molécule s'effectue suivant le modèle de Langmuir.

L'effet de quelques dérivés du thiophène (le 2-acetyl thiophene (AcT), le 2-thiophene carboxylic acid (TCA), le 3-thiophene carboxyaldehyde (TCAL) et le 2-thiophene carboxylic hydrazide (TCH)) sur la corrosion de l'acier inoxydable AISI 316 dans le milieu H₂SO₄ 0.5M, en présence des ions chlorures, a été étudié par Galal et ses collaborateurs [GAL 2005, GAL 2005-a]. Selon les résultats obtenus, et d'après les tests électrochimiques, les inhibiteurs étudiés sont considérés en tant qu'inhibiteurs du type mixte. Les efficacités inhibitrices des composés étudiés sont classées dans l'ordre TCH > TCAL > TCA > AcT.

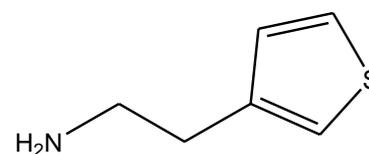
Bouklah et ses collaborateurs ont étudié l'efficacité du thiophène et ses dérivés à savoir le 2-thienylmethanol (TM), le methyl-2-thiophene carboxylate (MTC), l'ethyl-2-thiophene carboxylate(ETC), le 5-tert-butoxythiophene-2-carbaldehyde phenylhydrazone (TBCP), le 5-tert-butoxythiophene-2-carboxylic acid (TBCA), le 2-ethylamine thiophene (T1) et le 3-ethylamine thiophene (T2), en tant qu'inhibiteurs de la corrosion de l'acier en milieu H₂SO₄ 0.5 M [BOU 2004, BOU 2005], en utilisant la gravimétrie et les méthodes électrochimiques. Ils ont constaté que le 2-ethylamine thiophene présente un caractère inhibiteur satisfaisant, et atteint une efficacité inhibitrice égale à 98% pour une concentration de 5×10⁻³ M. Les tests électrochimiques ont révélé que (TBCP), T1 et T2 agissent comme inhibiteurs cathodiques et que leur adsorption suit le modèle de Frumkin.

Une étude électrochimique sur le comportement de l'acier doux en milieu acide sulfurique en présence et en absence du thiophène et quelques uns de ses dérivés monosubstitués en position 2 et 3, à savoir le 2- thienylmethanol, le 2-methylthiophene, le 3-methylthiophene, le 2-chlorothiophene, le 2-bromothiophene, le 2-thiophenecarboxylic acid, le 3-bromothiophene, le 2-acetylthiophene, le 2-thiophenecarboxaldehyde et le Methyl 2-thiophene carboxylate, a été réalisée par Szklarska-Smialowska et coll. [SZK 1973]. Ils ont

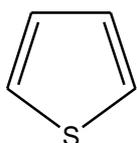
constaté que tous les composés étudiés s'adsorbent sur la surface métallique à l'état moléculaire, et qu'ils ralentissent la réaction de corrosion sans changer le mécanisme de celle-ci.



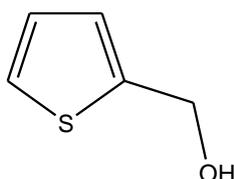
2- Ethylamine thiophene



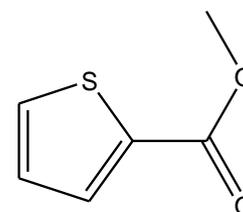
3- Ethylamine thiophene



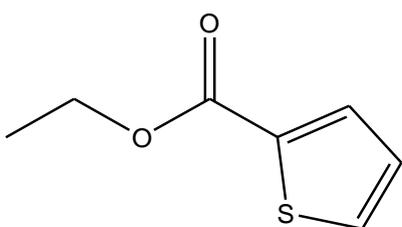
Thiophene



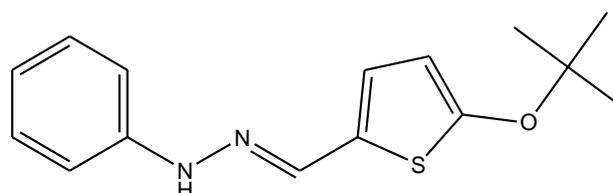
2- Thienylmethanol



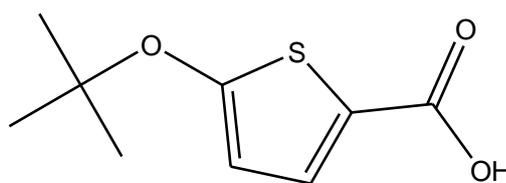
Methyl 2- thiophene carboxylate



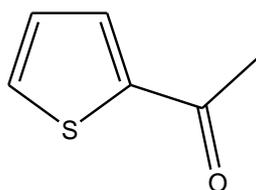
Ethyl 2- thiophene carboxylate



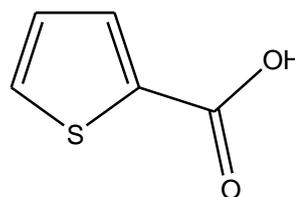
5-Tert-butoxythiophene-2-carbaldehyde phenylhydrazone



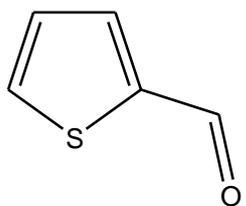
5-Tert-butoxythiophene-2-carboxylic acid



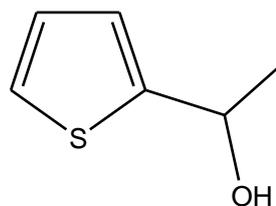
2-Acetylthiophene



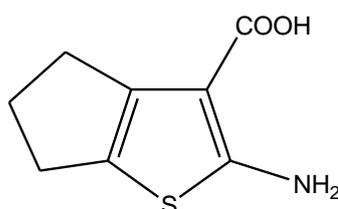
2-Thiophene carboxylic acid



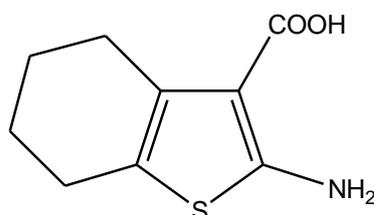
2-Thiophene carboxaldehyde



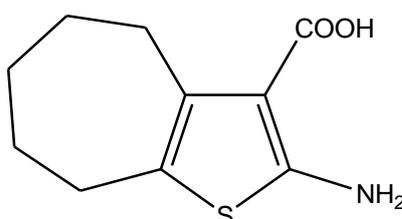
2-Thienyl ethanol



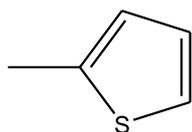
2-Amino-5,6-dihydro-4H-cyclopenta[b]thiophene-3-carboxylic acid



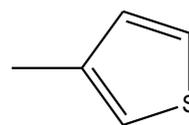
2-Amino-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[b]thiophene-3-carboxylic acid



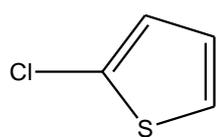
2-Amino-5,6,7,8-tetrahydro-4H-cyclohepta[b]thiophene-3-carboxylic acid



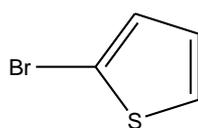
2-Methylthiophene



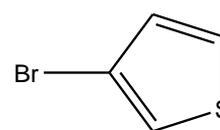
3-Methylthiophene



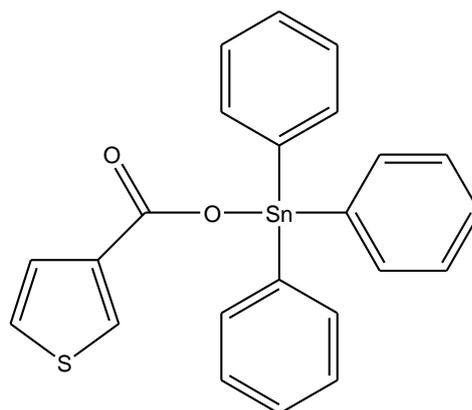
2-Chlorothiophene



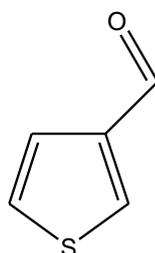
2-Bromothiophene



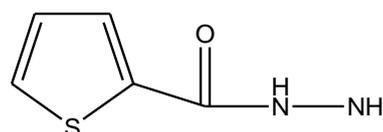
3-Bromothiophene



Triphenyltin 2-thiophene carboxylate



3-Thiophene carboxyaldehyde



2-Thiophene carboxylic hydrazide

Figure I.2. Thiophènes utilisés comme inhibiteurs de la corrosion en milieu acide

Chapitre II

Méthodes et conditions expérimentales

Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes expérimentales utilisées dans cette étude. Une description du matériau, de l'électrolyte et des montages effectués, permet dans un premier temps de fixer une démarche expérimentale assurant une bonne reproductibilité des résultats. Les méthodes d'analyse chimique et de topographie de surface utilisées permettent d'apporter des informations souvent complémentaires à l'interprétation des résultats.

II.1. Matériau

Les échantillons utilisés dans cette étude sont découpés à partir de feuilles de Zinc de pureté commerciale (l'épaisseur est de 0.9mm).

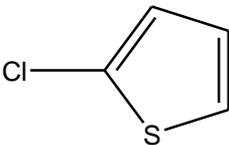
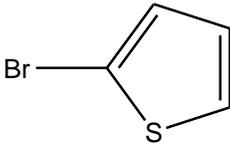
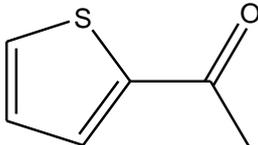
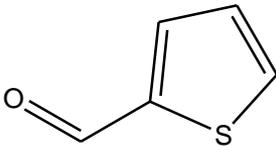
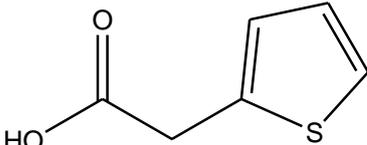
Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, les échantillons subissent avant chaque essai, un prétraitement, qui consiste en un polissage de la surface de l'échantillon au papier abrasif de granulométrie de plus en plus fine (grade 200-400-800-1200) suivi d'un rinçage à l'eau distillée, un dégraissage avec de l'acétone, un deuxième rinçage à l'eau distillée, et enfin l'échantillon est séché.

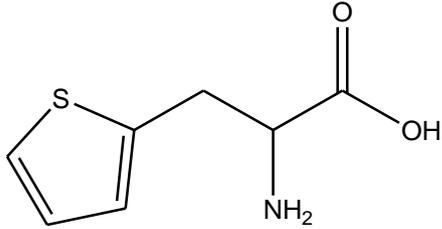
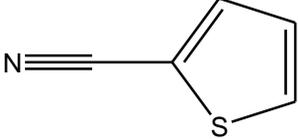
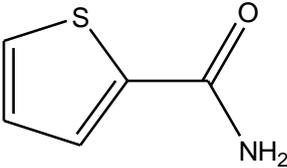
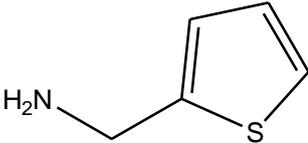
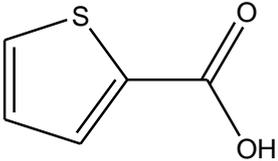
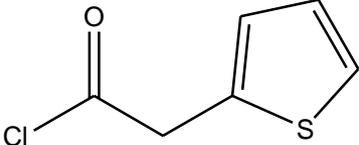
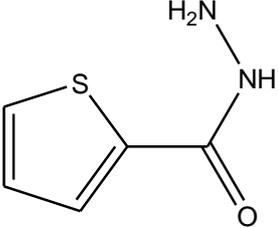
II.2. Milieu d'étude

Le milieu corrosif est préparée à partir de la solution commerciale d'acide Phosphorique H_3PO_4 85% et de l'eau distillée.

Les composés organiques testés dans cette étude représentent une série de thiophènes substitués en position 2 et dont les structures sont représentés dans *le tableau II.1.*

Tableau II.1. Structures des thiophènes testés comme inhibiteurs de la corrosion du zinc en milieu H_3PO_4 1M

2-Chlorothiophene (ClT)	
2-Bromothiophene (BrT)	
2-Acetylthiophene (AcT)	
2-Thiophene carboxaldehyde (TCAI)	
Thiophene-2-acetic acid (TAcA)	

3-(2-Thienyl)-DL-alanine (TA)	
2-Thiophene carbonitrile (TCN)	
2-Thiophene carboxamide (TCAm)	
2-Thiophene methylamine (TMA)	
2-Thiophene carboxylic acid (TCA)	
2-Thiophene acetyl chloride (TAcCl)	
2-Thiophencarboxylic acid hydrazide (TCAH)	

II.3. Les méthodes d'évaluation de la corrosion

II.3.1. La gravimétrie

Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Son principe repose sur la mesure de la perte de poids subie par un échantillon de surface S , pendant un temps d'immersion t dans une solution corrosive maintenue à température constante.

Le taux de corrosion est déterminé par la formule suivante :

$$W = K / t \quad (\text{II.1})$$

Où :

W : vitesse de corrosion

t : temps d'immersion en heures.

K : consommation de matière (perte de poids (mg/cm^2))

$$K = (m_0 - m_t) / S \quad (\text{II.2})$$

Avec m_0 , m_t et S sont respectivement : masse initiale, masse à l'instant t et la surface de l'échantillon étudié [LAM 1994].

L'efficacité inhibitrice d'un composé organique est donnée par la relation suivante:

$$E\% = \frac{W - W_{inh}}{W} \times 100 \quad (\text{II.3})$$

où W et W_{inh} sont respectivement les vitesses de corrosion de l'échantillon après immersion dans le milieu corrosif sans et avec addition de l'inhibiteur.

II.3.2. Les méthodes électrochimiques

La complexité des phénomènes de corrosion nécessite l'utilisation d'un grand nombre de méthodes expérimentales pour déterminer le taux de la corrosion et la nature des mécanismes qui interviennent au cours de l'attaque du métal. Parmi ces méthodes nous avons utilisé:

II.3.2.1. Le suivi du potentiel en circuit ouvert

Egalement désigné par potentiel d'abandon ou potentiel libre, cette technique apporte des informations préliminaires sur la nature des processus en cours à l'interface électrode de travail /électrolyte (corrosion ,passivation), et indique le type de l'inhibiteur suivant le sens de déviation du potentiel par rapport au potentiel mesuré en absence d'inhibiteur [FIA 1990]. Elle permet également de connaître la durée d'immersion nécessaire à l'établissement d'un régime stationnaire indispensable aux mesures potentiodynamiques ou d'impédance électrochimique.

II.3.2.2. Les courbes de polarisation

La détermination des courbes intensité-potentiel des matériaux en milieu corrosif est un outil fondamental de l'étude des phénomènes de corrosion .Elles donnent la variation de l'intensité du courant qui circule entre l'électrode à étudier et une électrode auxiliaire, en fonction du potentiel imposé à l'électrode à étudier repéré par rapport à une électrode de référence. L'examen de ces courbes permet d'obtenir un grand nombre de renseignements sur le comportement du métal immergé dans l'électrolyte. Elle permet de déterminer le mécanisme de corrosion et de distinguer l'influence de l'inhibiteur sur chacune des réactions élémentaires, anodique et cathodique, à l'électrode de travail [FIA 1990]. Cependant, il importe de signaler que la forme des courbes et les potentiels qui les caractérisent sont très sensibles à un certain nombre de facteurs comme l'état de surface, l'électrolyte, la présence de traces d'impuretés dans le réactif [BER 1969].

Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir: la densité du courant de corrosion (i_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel, la résistance de polarisation (R_p), les courants limites de diffusion. Elle donne des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple.

Pour déterminer expérimentalement ces paramètres électrochimiques, une représentation logarithmique de la densité de courant est en général préférable, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de la densité de courant et le potentiel.

Les pentes de Tafel cathodiques (bc) et anodiques (ba) et les densités de courant de corrosion sont obtenues graphiquement par l'intersection des droites de Tafel anodique et cathodique

extrapolées au potentiel de corrosion, en estimant que la cinétique des réactions électrochimiques responsables de la corrosion est limitée par l'étape de transfert de charge.

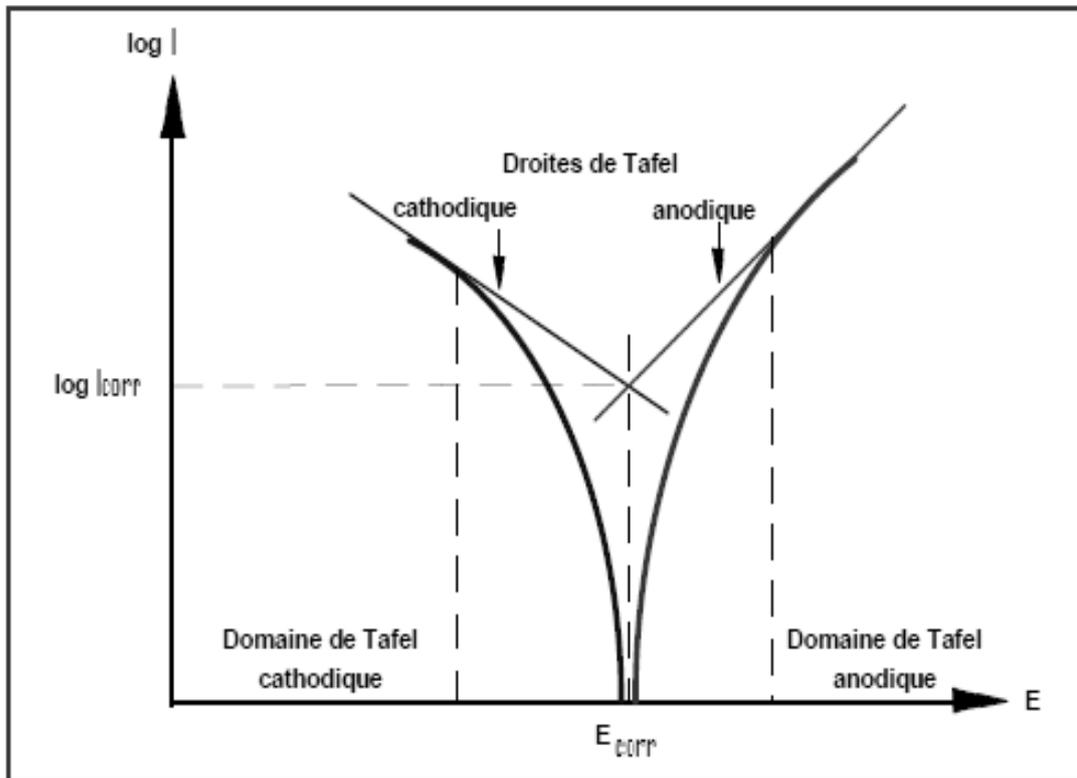


Figure II.1. Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel

L'efficacité inhibitrice E , est calculée en appliquant la relation:

$$E\% = \frac{i_{corr} - i'_{corr}}{i_{corr}} \times 100 \quad (\text{II.4})$$

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

II.3.2.3. Méthode transitoire : la spectroscopie d'impédance électrochimique

Les techniques dites non-stationnaires ou transitoires sont basées sur la perturbation des grandeurs physiques du système électrochimique de sorte que la réponse du système puisse être analysée dans un domaine linéaire invariant dans le temps. Ces techniques ont été développées afin de pallier un certain nombre de contraintes apparues lorsque l'on veut calculer la vitesse de corrosion d'un métal ou lorsque l'on étudie les mécanismes réactionnels

mis en jeu. Si une étude stationnaire suffit parfois, elle se révèle nettement insuffisante quand le degré de complexité du système électrochimique s'accroît.

II.3.2.3.1. Principe

La spectroscopie d'impédance électrochimique repose sur la mesure d'une fonction de transfert dans une large gamme de fréquences suite à la perturbation du système étudié. La non linéarité de la plupart des systèmes électrochimiques nécessite une analyse locale autour d'un point de polarisation et l'utilisation d'un signal de perturbation de faible amplitude comme le montre *la figure II.2*, afin de travailler dans un domaine linéaire [GAB 1991].

Le mode de perturbation (potentiostatique ou galvanostatique) dépend du système électrochimique, en particulier de la forme de la courbe $I = f(E)$ au voisinage du point de polarisation. Le mode galvanostatique sera préféré lorsque les courants au voisinage du potentiel de polarisation sont importants et peuvent entraîner une dégradation de l'électrode de travail.

En mode potentiostatique, un signal perturbateur de type sinusoïdal ΔE (II.5) donnera une réponse en courant ΔI de forme sinusoïdale mais qui sera déphasée d'un angle φ par rapport au potentiel (II.6) [GAB 1991]:

$$\Delta E = |\Delta E| \sin(\omega t) \quad (\text{II.5})$$

$$\Delta I = |\Delta I| \sin(\omega t - \varphi) \quad (\text{II.6})$$

Où ω est la fréquence angulaire ($\omega = 2\pi f$)

L'impédance $Z(\omega)$ est définie comme étant le rapport entre le signal de perturbation et la réponse associée [GAB 1991]:

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = |Z| e^{j\varphi} \quad (\text{II.7})$$

Où j est l'unité imaginaire

L'impédance $Z(\omega)$ est un nombre complexe caractérisé par son module $|Z|$ et sa phase φ :

$$Z(\omega) = Z_{\text{Re}}(\omega) + j Z_{\text{Im}}(\omega) \quad (\text{II.8})$$

$$|Z| = (Z_{\text{Re}}^2 + Z_{\text{Im}}^2)^{1/2} \quad (\text{II.9})$$

$$\varphi = \tan^{-1} (Z_{\text{Im}}/Z_{\text{Re}}) \quad (\text{II.10})$$

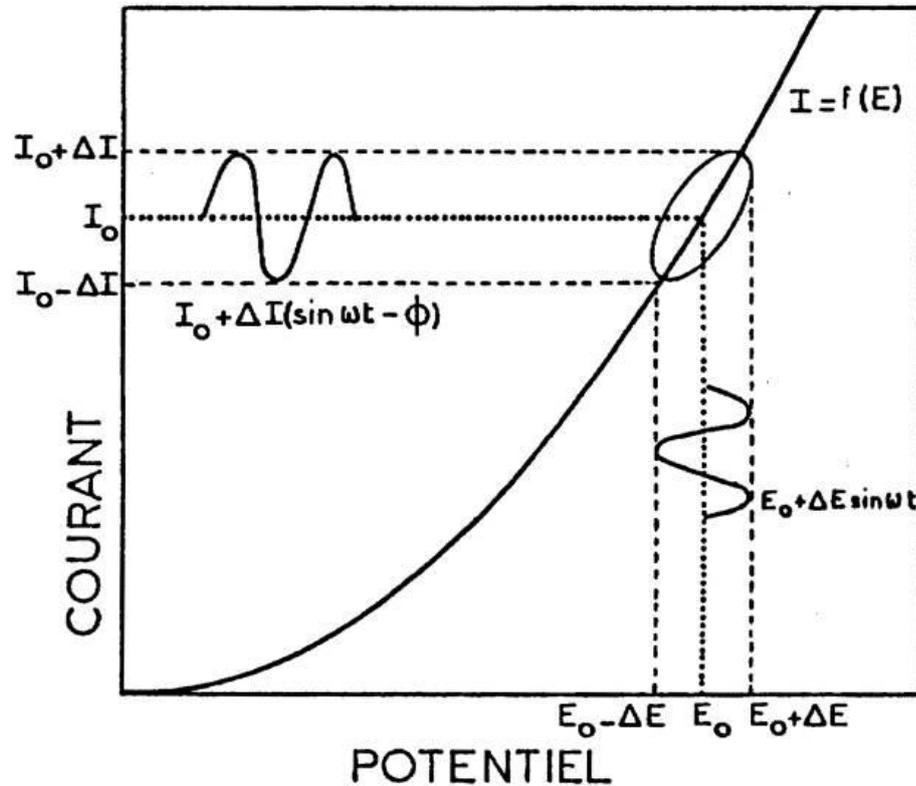


Figure II.2. Système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale
[GAB 1991]

II.3.2.3.2. Représentations graphiques

Il existe deux modes de représentation des diagrammes d'impédance électrochimique. La représentation de Nyquist (**figure II.3**) consiste à porter sur un repère orthonormé la partie imaginaire de l'impédance $-Z_{\text{Im}}(\omega)$ en fonction de la partie réelle de l'impédance $Z_{\text{Re}}(\omega)$ pour les différentes fréquences. La représentation de Bode (**figure II.4**) comprend deux graphiques où sont portés le module $|Z|$ et la phase φ de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence. Ces deux modes de représentation de l'impédance donnent des visualisations des résultats différentes mais restent complémentaires. La représentation de Bode sera préférée lorsque des informations observées à haute fréquence sont masquées par la représentation de Nyquist. A l'inverse, l'identification de certains phénomènes caractéristiques se déroulant à l'interface électrode de travail/électrolyte sera facilitée par la représentation de Nyquist.

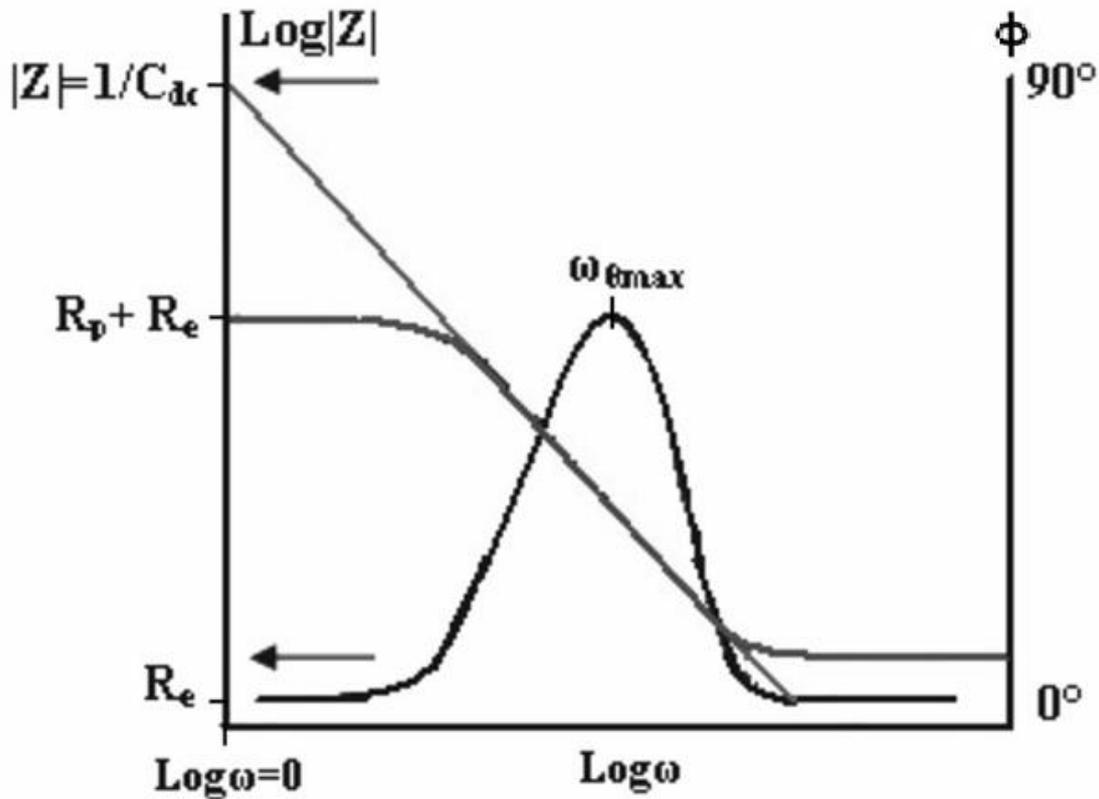


Figure II.4. Diagramme de Bode correspondant à une interface électrode/solution.

II.3.2.3.3. Circuits équivalents

L'impédance d'un système électrochimique, quel qu'il soit, peut être assimilée par analogie à une impédance électrique. Chaque phénomène physico-chimique se déroulant à l'interface électrode de travail/électrolyte peut être modélisé par un composant électrique (résistance, condensateur, bobine) placé en série ou en parallèle avec d'autres composants, constituant un circuit électrique équivalent. Ces circuits permettent d'ajuster les spectres d'impédance expérimentaux et d'extraire les paramètres (résistance R , capacité C , inductance L) associés aux phénomènes physico-chimiques. L'analyse de ces paramètres électriques est particulièrement utile dans la compréhension du système étudié et de son évolution avec le temps.

II.3.3. Analyse de la surface

II.3.3.1. La microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est actuellement la technique la plus utilisée en matière de topographie à l'échelle microscopique. Son avantage considérable par rapport à des microscopes optiques, par exemple, réside dans le fait que l'image ne souffre pas d'une profondeur de champ limitée.

Le principe du balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Les microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon.

Le matériau analysé doit être conducteur afin d'éviter des phénomènes de charges dus aux électrons : la métallisation peut s'effectuer par exemple au carbone ou encore à l'or.

I.3.3.2. Spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS)

Cette technique repose sur l'analyse de Castaing qui permet de déterminer la concentration des éléments présents dans un volume de matière très réduit. Son principe est fondé sur l'exploitation du rayonnement X émis par l'échantillon bombardé par un faisceau d'électron focalisé à sa surface. L'émission de photons X résulte de la désexcitation de l'atome (passage d'un électron d'un niveau supérieur à un niveau inférieur) après bombardement par des électrons. Chaque photon émis a une énergie discrète caractéristique d'un atome donné ; c'est pourquoi l'exploitation du spectre de raies obtenu à partir d'une cible inconnue permet, après identification de chaque raie, de caractériser les atomes contenus dans la cible.

II.4. Conditions opératoires

II.4.1. Tests gravimétriques

Les mesures gravimétriques sont réalisées sur des échantillons de zinc, de surface égale à 2 cm². Ces échantillons sont immergés dans 100 mL de l'électrolyte durant un temps t.

À la fin du test, les échantillons sont retirés de l'électrolyte, rincés avec de l'eau distillée et de l'acétone respectivement, et enfin séchés et pesés à l'aide d'une balance de précision (Sartorius BL 60S).

Les essais de perte de poids ont été effectués dans une cellule à double parois reliée à un bain thermostaté permettant le maintien de l'électrolyte à la température désirée.

II.4.2. Tests électrochimiques

Les essais électrochimiques sont effectués dans une cellule cylindrique, en verre contenant 200 mL de l'électrolyte. Elle est munie d'une double-enveloppe permettant la régulation de la température par l'intermédiaire d'un bain thermostaté.

La cellule est équipée d'un montage conventionnel à trois électrodes, le zinc comme électrode de travail (*ET*), le platine comme électrode auxiliaire (*CE*) et une électrode au calomel saturée en chlorure de potassium (*ECS*) comme électrode de référence.

L'électrode de travail est un disque de zinc placé dans un porte échantillon, et dont la surface apparente est de 0.95 cm². L'électrolyte est une solution d'acide phosphorique 1M, désaérée par barbotage d'azote, et maintenue à 25°C.

Pour le suivi du potentiel libre et les courbes de polarisation, les tests ont été réalisés à l'aide d'un potentiostat/galvanostat Radiometer (PGP201), piloté par un ordinateur permettant l'acquisition des données. Ces derniers sont traités grâce au logiciel VoltaMaser1.

La spectroscopie d'impédance électrochimique a été effectuée en utilisant un potentiostat/galvanostat/ZRA Gamry (Reference 3000), manipulé par un ordinateur. Le traitement des résultats est réalisé en utilisant le logiciel Gamry Echem Analyst.

II.4.2.1. Mesure du potentiel libre

Le suivi de la variation du potentiel libre en fonction du temps a été réalisé pour une durée d'une heure à partir du temps d'immersion de l'électrode de travail dans l'électrolyte.

II.4.2.2. Les courbes de polarisation

Les courbes de polarisation, sont enregistrées à une vitesse de balayage de 20 mV.s⁻¹, après 15 min d'immersion de l'électrode dans l'électrolyte.

II.4.2.3. La spectroscopie d'impédance électrochimique

Les mesures de l'impédance électrochimique sont effectuées sur l'électrode de travail au potentiel de corrosion E_{corr} , après 15 min d'immersion dans la solution. l'amplitude de la tension sinusoïdale appliquée au potentiel de polarisation est de 10 mV crête à crête, à des fréquences comprises entre 100 kHz et 0.01 Hz.

II.4.3. Analyse de la surface

L'examen des échantillons a été effectué en utilisant un microscope électronique à balayage de marque JEOL JSM 6400, destiné à l'observation des échantillons secs et conducteurs, équipé d'un système d'analyse par un spectromètre de dispersion d'énergie OXFORD Link Isis permettant d'effectuer des microanalyses.

Chapitre III

Etude du comportement du zinc en milieu acide

Avant d'étudier l'inhibition de la corrosion du zinc en milieu acide, il convient dans un premier temps d'avoir une idée sur le comportement du zinc en milieu acide. Ce chapitre, qui met en œuvre l'utilisation de différentes techniques, a pour objectif : la connaissance du comportement du zinc en milieu H_3PO_4 , et l'étude de l'influence de quelques paramètres physiques et chimiques sur la stabilité de ce métal.

III.1. Effet de la nature de l'acide sur la corrosion du zinc

Thermodynamiquement instable, le zinc tend à se dissoudre dans les solutions acides [POU 1963]. Dans le but d'étudier l'effet de la nature de l'acide sur la corrosion du zinc, nous avons considéré quatre acides comme des milieux corrosifs ; l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, l'acide nitrique et l'acide phosphorique ; pour une durée d'immersion égale à 30 min, et à une température de 25°C.

La figure III.1 représente la variation de la perte de poids du zinc dans les milieux HCl 1M, H_2SO_4 1M, HNO_3 1M et H_3PO_4 1M. D'après cette figure, il est clair que l'acide phosphorique est le moins agressif comparé aux autres acides testés.

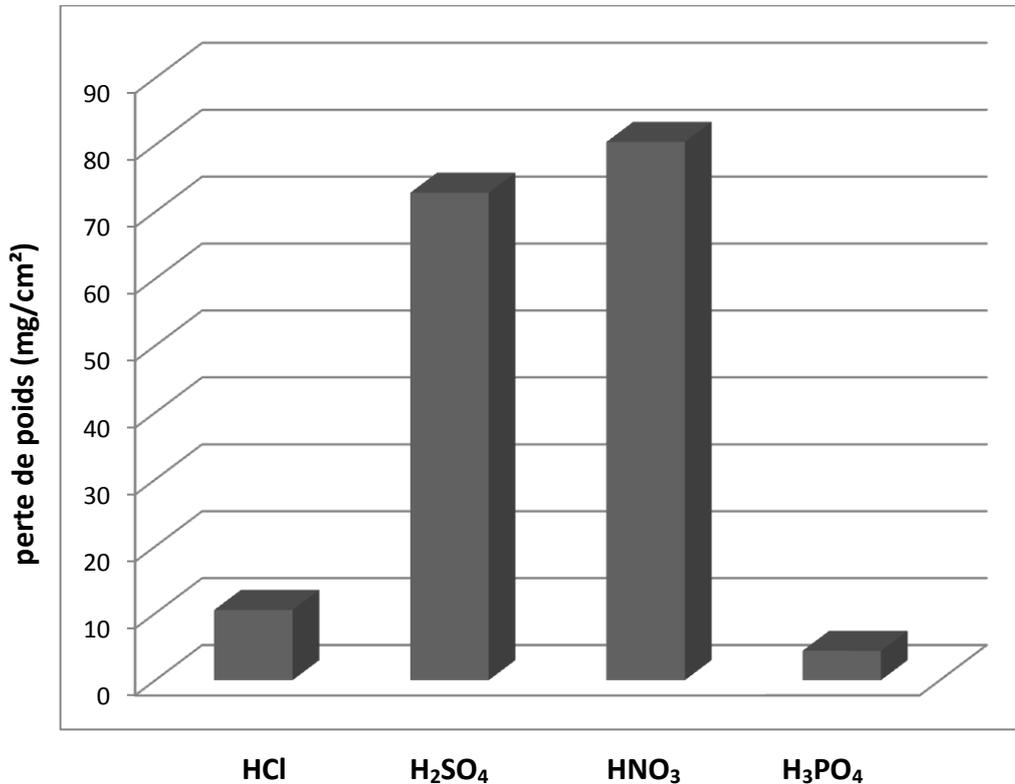


Figure III.1. Variation de la perte de poids en fonction de la nature de l'acide

En se basant sur ce résultat, tous les tests de cette étude seront réalisés en milieu acide phosphorique.

III.2. Effet de la concentration de l'acide phosphorique

En traçant la courbe de la variation de la perte de poids du zinc en fonction de la concentration de l'acide phosphorique, pour un temps d'exposition égale à 1h (*figure III.2*), on remarque que la quantité du métal dissoute varie exponentiellement avec la concentration de l'acide, traduisant une augmentation de l'agressivité du milieu.

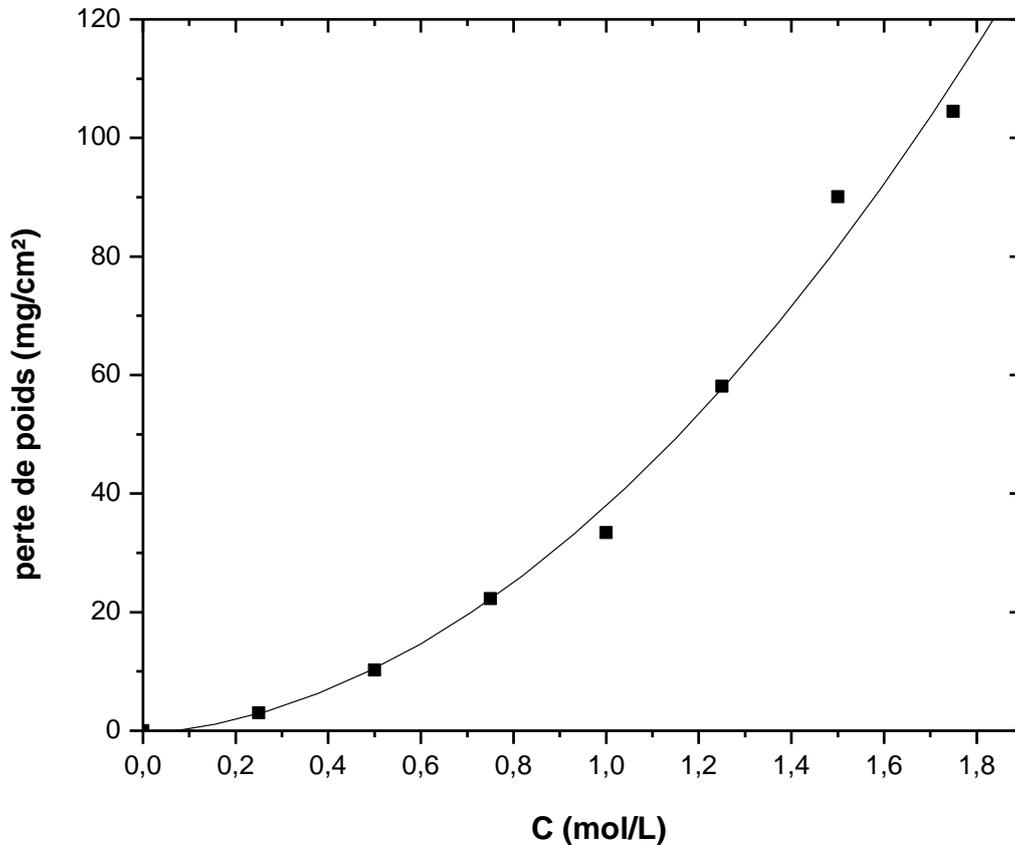


Figure III.2. Variation de la perte de poids du zinc en fonction de la concentration de l'acide phosphorique

III.3. Effet de la durée d'exposition au milieu acide phosphorique

Une série d'expériences a été menée afin d'évaluer dans nos conditions opératoires, l'influence de la durée d'immersion sur la corrosion du zinc en milieu acide phosphorique. Pour cela, nous avons testé les trois concentrations suivantes : 0.5M, 1M et 2M.

En examinant les courbes de la variation de la perte de poids du zinc en fonction du temps d'immersion dans l'acide phosphorique pour les trois concentrations étudiées (*figure III.3*), on remarque que la quantité du métal dissoute varie exponentiellement avec le temps d'exposition, et que la pente de la courbe augmente avec la concentration de l'acide. On peut

constater que la cinétique de dissolution du zinc devient de plus en plus rapide lorsque le temps d'exposition augmente.

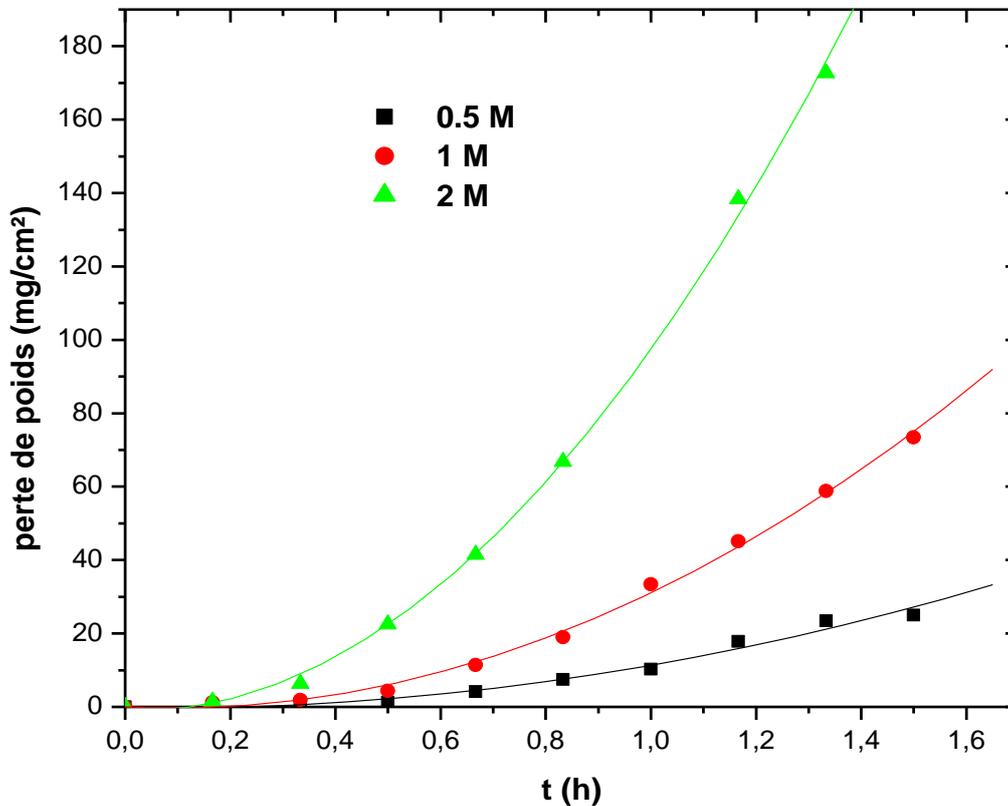


Figure III.3. Variation de la perte de poids du zinc en milieu H_3PO_4 en fonction du temps d'immersion à 25 °C

III.4. Effet de la température sur la corrosion du zinc en milieu H_3PO_4 1M

La température est l'un des facteurs susceptibles de modifier le comportement d'un matériau dans un milieu corrosif. La *figure III.4* illustre la variation de la perte de poids du zinc en fonction de la température du milieu d'étude après 1h d'immersion. On remarque que la quantité du métal dissoute varie exponentiellement avec la température du milieu corrosif dans l'intervalle de température qui s'étend de 25 à 65 °C. Ceci montre clairement qu'en faisant augmenter la température, le milieu devient plus agressif.

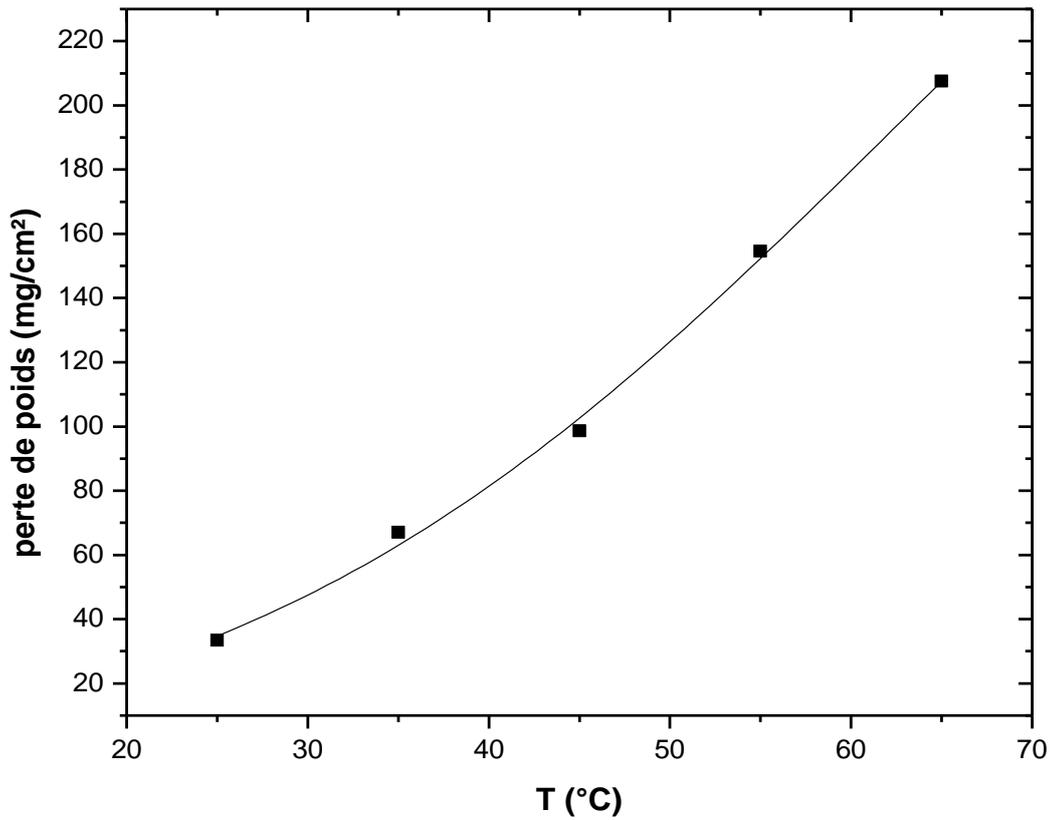
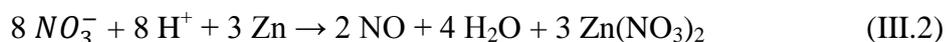
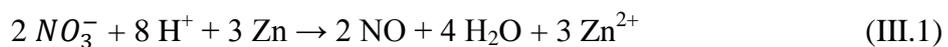


Figure III.4. Variation de la perte de poids du zinc en milieu H_3PO_4 1M en fonction de la température

III.5. Effet de la présence de quelques anions sur la corrosion du zinc en milieu H_3PO_4 1M

III.5.1. Effet des nitrates sur la corrosion du zinc en milieu H_3PO_4 1M

L'ion nitrate est un agent oxydant. En milieu acide, l'attaque du zinc par les nitrates se fait selon les équations suivantes [UHL 1965]:



III.5.1.1. Etude gravimétrique

Les mesures de la perte de poids ont été réalisées sur des échantillons de zinc immergés pendant 1h de temps dans le milieu H_3PO_4 1M, en présence et en absence des nitrates.

La *figure III.5.* représente l'évolution de la perte de poids du zinc en fonction de la concentration des ions nitrates.

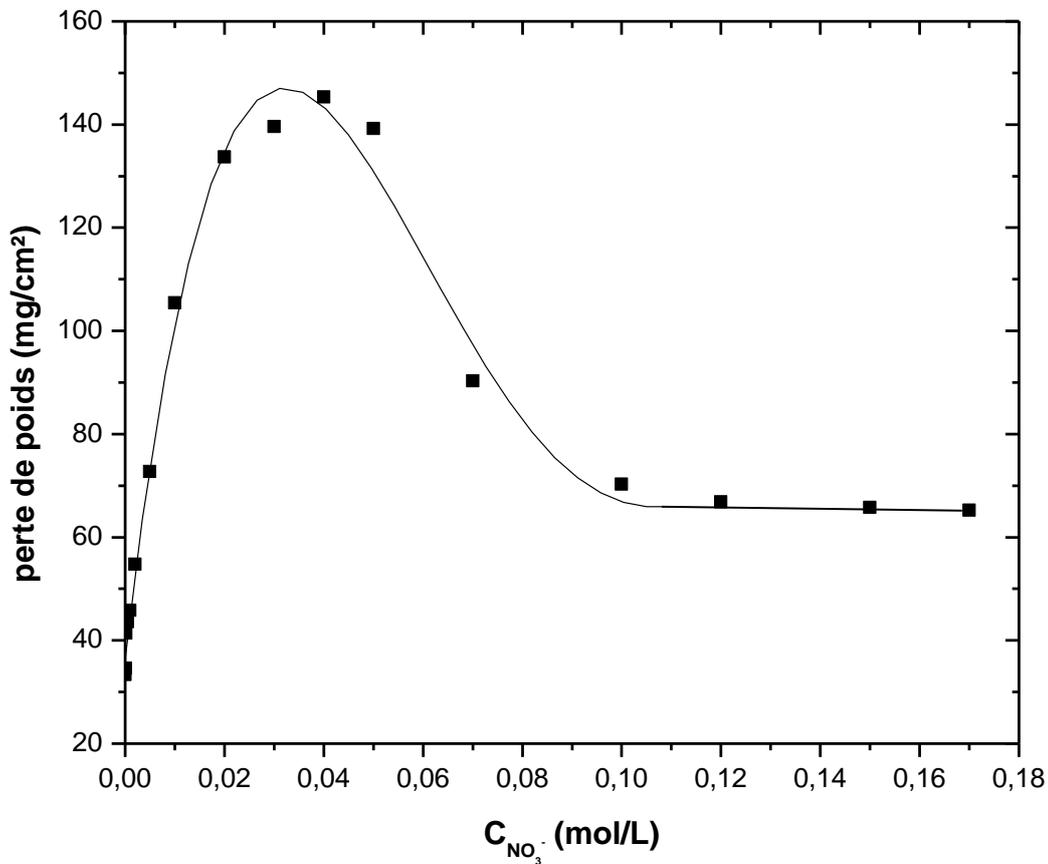


Figure III.5. Variation de la perte de poids du zinc en fonction de la concentration en ions nitrates à 25 °C

En examinant la courbe représentée sur *la figure III.5*, on remarque qu'elle se compose de trois parties : une première partie caractérisée par l'augmentation de la perte de poids lorsque la concentration en nitrates augmente, pour atteindre un maximum de 145 mg/cm² à 4×10^{-2} M, suivie d'une diminution de la perte de poids, et enfin une stabilité est remarquée au-delà de 10^{-2} M en ions nitrates. Ce comportement peut être attribué à la formation d'une couche passivante sur la surface du zinc lorsque la concentration en nitrates

est importante. Cette couche est composée de produits de corrosion sous forme de $Zn(NO_3)_2$, ou bien sous d'autres formes.

III.5.1.2. Suivi du potentiel en circuit ouvert

La figure III.6 représente l'évolution du potentiel en fonction du temps, pour différentes concentrations en nitrates à 25 °C.

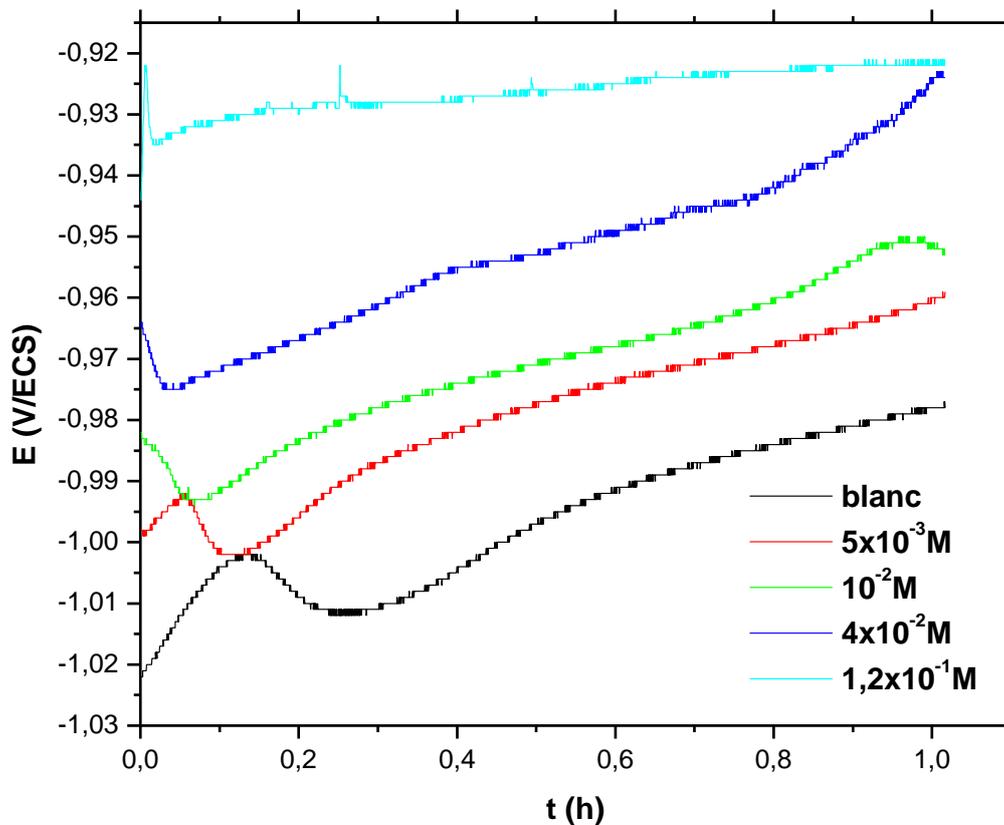


Figure III.6. Suivi du potentiel en circuit ouvert du zinc en milieu H_3PO_4 1M en présence et en absence des ions nitrates à 25 °C

L'évolution du potentiel pour l'essai réalisé en milieu H_3PO_4 1M caractérise la corrosion de l'échantillon. Lorsque les essais sont conduits en présence des ions nitrates, on observe un anoblissement du potentiel d'autant plus marqué que la concentration en nitrates est importante. L'essai mené en présence de $1,2 \times 10^{-1}$ M de nitrates présente une évolution intermédiaire, à savoir un anoblissement puis une chute du potentiel libre après 1 minute

d'immersion suivi d'une stabilité du potentiel, ce qui laisse présager la formation d'une couche passivante constituée de produits de corrosion.

III.5.1.3. Analyse de la surface

Des images MEB de la surface du zinc après 1h d'immersion dans une solution de H_3PO_4 1M contenant $1,5 \times 10^{-1} M$ en ions nitrates, sont représentées sur *la figure III.7*.

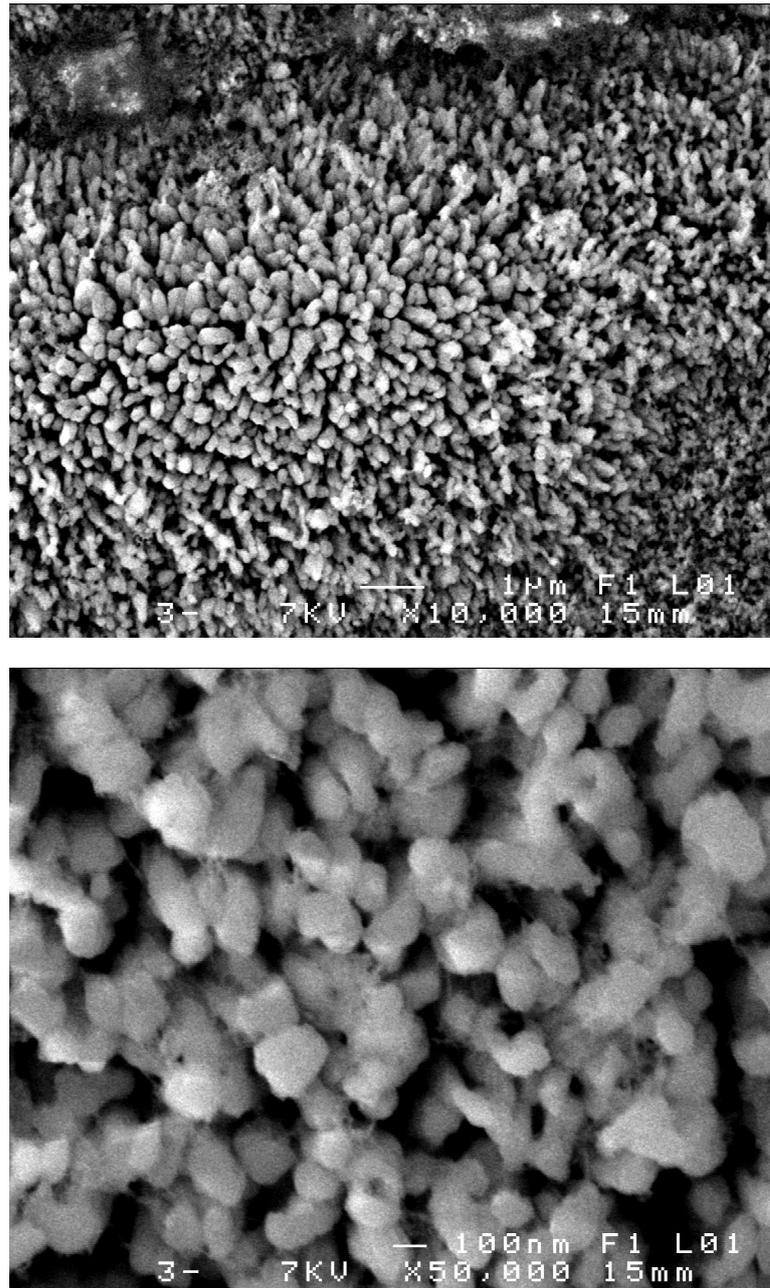


Figure III.7. Images MEB de la surface du zinc après 1h d'immersion dans H_3PO_4 1M en présence de $1,5 \times 10^{-1} M$ en ions nitrates

L'observation de la surface du métal, révèle la présence d'une quantité importante de produits de corrosion, couvrant toute la surface de l'échantillon. Ceci confirme les résultats obtenus précédemment.

III.5.2. Effet des phosphates sur la corrosion du zinc en milieu H_3PO_4 1M

III.5.2.1. Etude gravimétrique

Le tracé de la variation de la perte de poids du zinc immergé dans H_3PO_4 1M, en présence et en absence de différentes concentrations en ions phosphates est représenté sur *la figure III.8*.

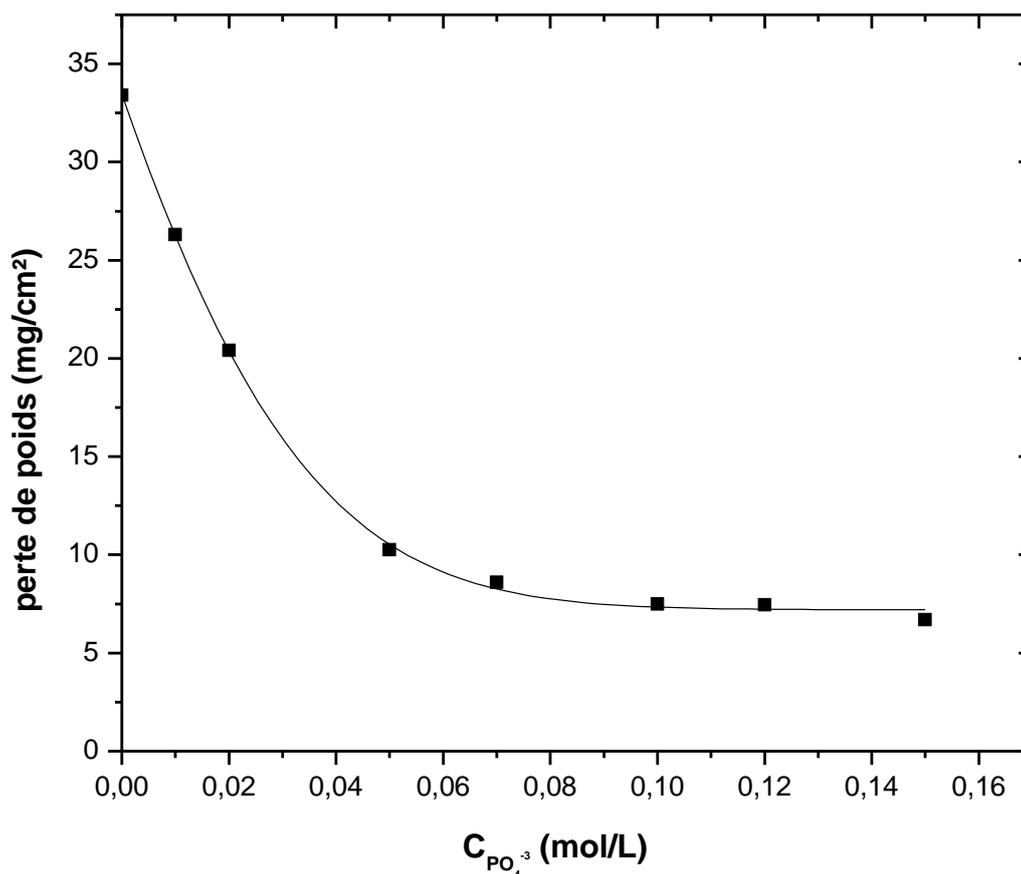


Figure III.8. Variation de la perte de poids du zinc en fonction de la concentration en ions phosphates à 25 °C

D'après *la figure III.8.*, la quantité du métal dissoute après 1h d'immersion dans le milieu d'étude diminue au fur et à mesure que la concentration en ions phosphates croît. On constate que la corrosion du zinc est inhibée en présence des ions phosphates dans le milieu corrosif.

La figure III.9 illustre la variation du taux d'inhibition de la corrosion du zinc en milieu acide phosphorique 1M à 25 °C après 1h d'immersion, en présence de différentes concentrations en ions phosphates.

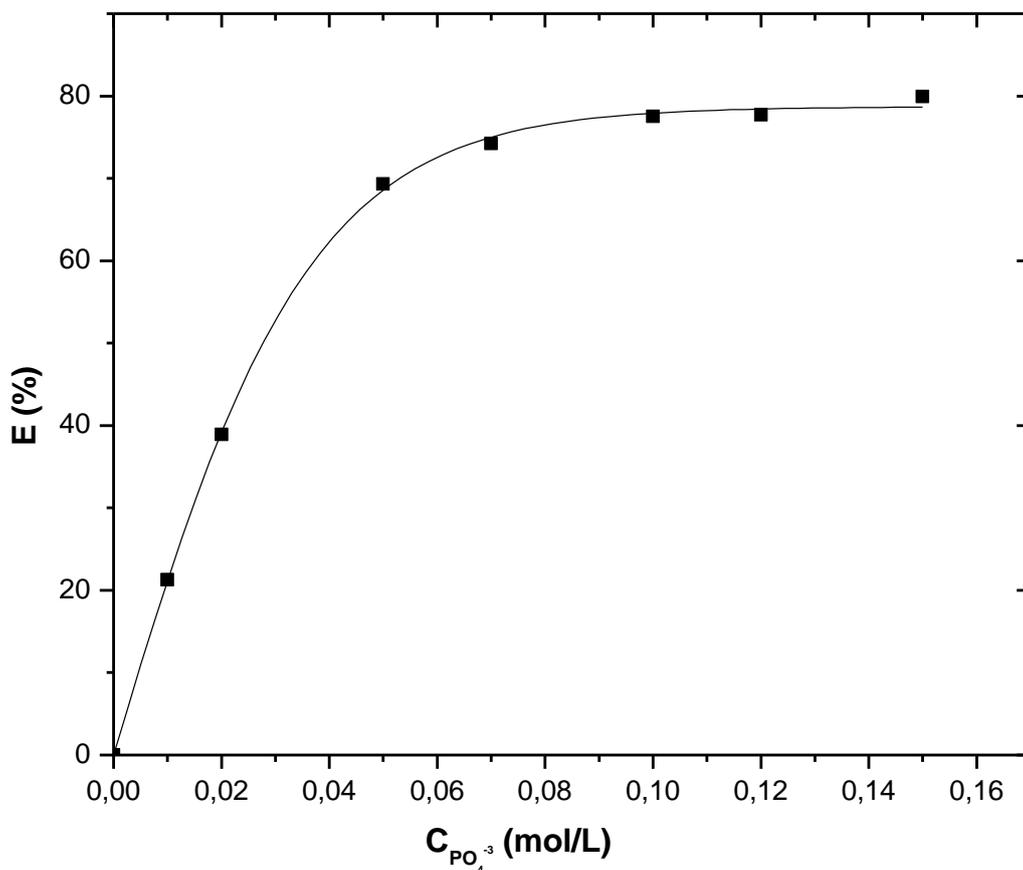


Figure III.9. Variation du taux d'inhibition de la corrosion du zinc en fonction de la concentration en ions phosphates à 25 °C

On remarque que le taux d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration en ions phosphates, et atteint un maximum d'environ 80 % pour une concentration de $1,5 \times 10^{-1}$ M. Ceci est attribué à la formation d'un film inhibiteur sur la surface du zinc.

III.5.2.2. Suivi du potentiel en circuit ouvert

La *figure III.10* représente l'évolution du potentiel en circuit ouvert pendant une heure d'immersion à 25 °C. Les courbes obtenues en présence de différentes concentrations en ions phosphates ont été comparées à la courbe obtenue avec H_3PO_4 1M seul.

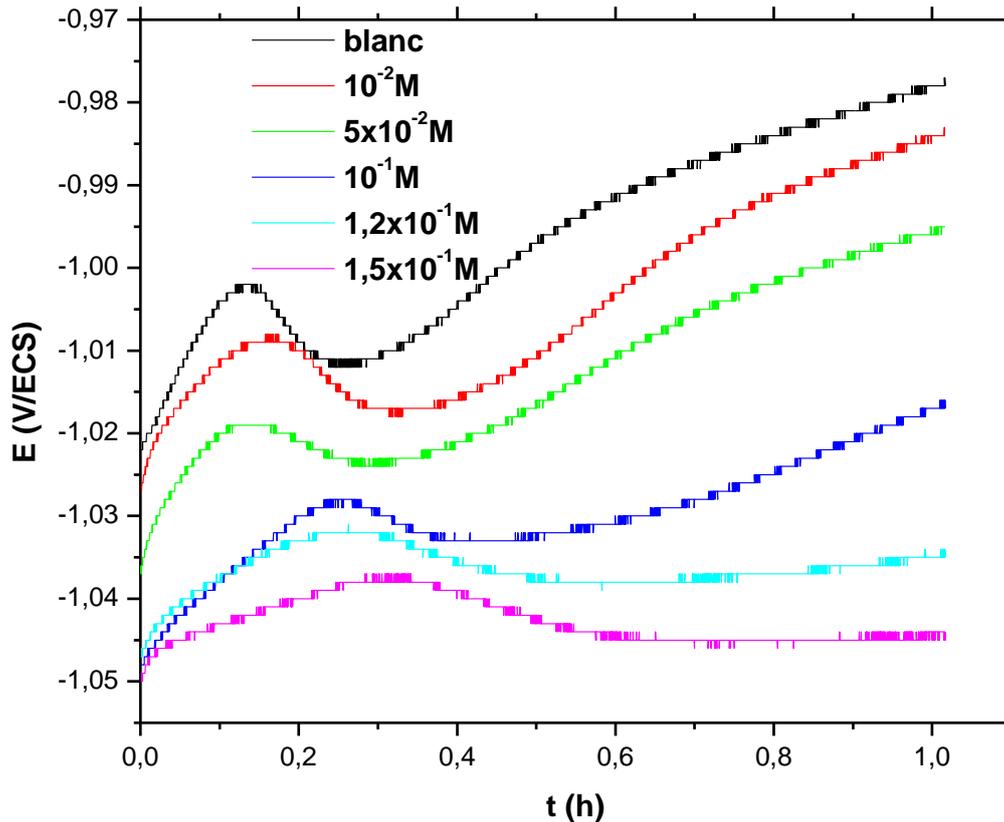


Figure III.10. Suivi du potentiel en circuit ouvert du zinc en milieu H_3PO_4 1M en présence et en absence des ions phosphates à 25 °C

On note que les courbes tracées en présence et en absence des ions phosphates ont la même allure, avec un déplacement du potentiel vers les valeurs négatives d'autant plus marqué que la concentration en ions phosphates est importante.

En présence d'une concentration supérieure ou égale à $1,2 \times 10^{-1}$ M en ions phosphates, on obtient une stabilisation du potentiel au bout d'une demi heure d'immersion. Un tel comportement caractérise la formation d'un film sur la surface du zinc.

III.5.2.3. Analyse de la surface

Afin de valider les résultats obtenus par les tests gravimétriques et électrochimiques, une analyse de la surface d'un échantillon de zinc immergé pour une durée de 1h de temps dans une solution de H_3PO_4 1M contenant $1,5 \times 10^{-1}M$ en ions phosphates a été réalisée par MEB.

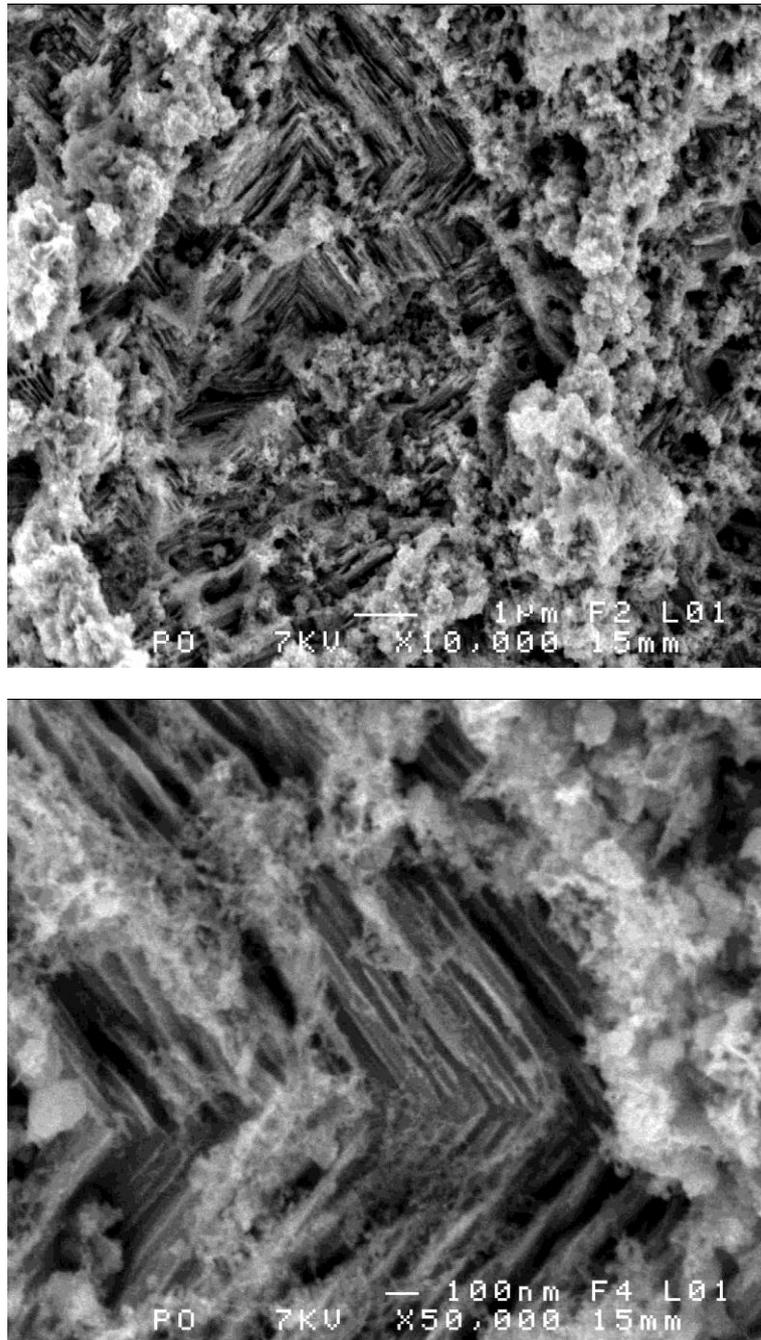


Figure III.11. Images MEB de la surface du zinc après 1h d'immersion dans H_3PO_4 1M en présence de $1,5 \times 10^{-1}M$ en ions phosphates

La figure III.11 montre que la surface du zinc est couverte d'une couche de produits de corrosion, confirmant la présence d'un film protecteur.

III.5.3. Effet des chromates sur la corrosion du zinc en milieu H_3PO_4 1M

III.5.3.1. Etude gravimétrique

La variation de la perte de poids du zinc après 1h d'immersion dans le milieu H_3PO_4 1M à 25 °C, en présence et en absence de différentes concentrations en ions chromates, est représentée sur la figure III.12.

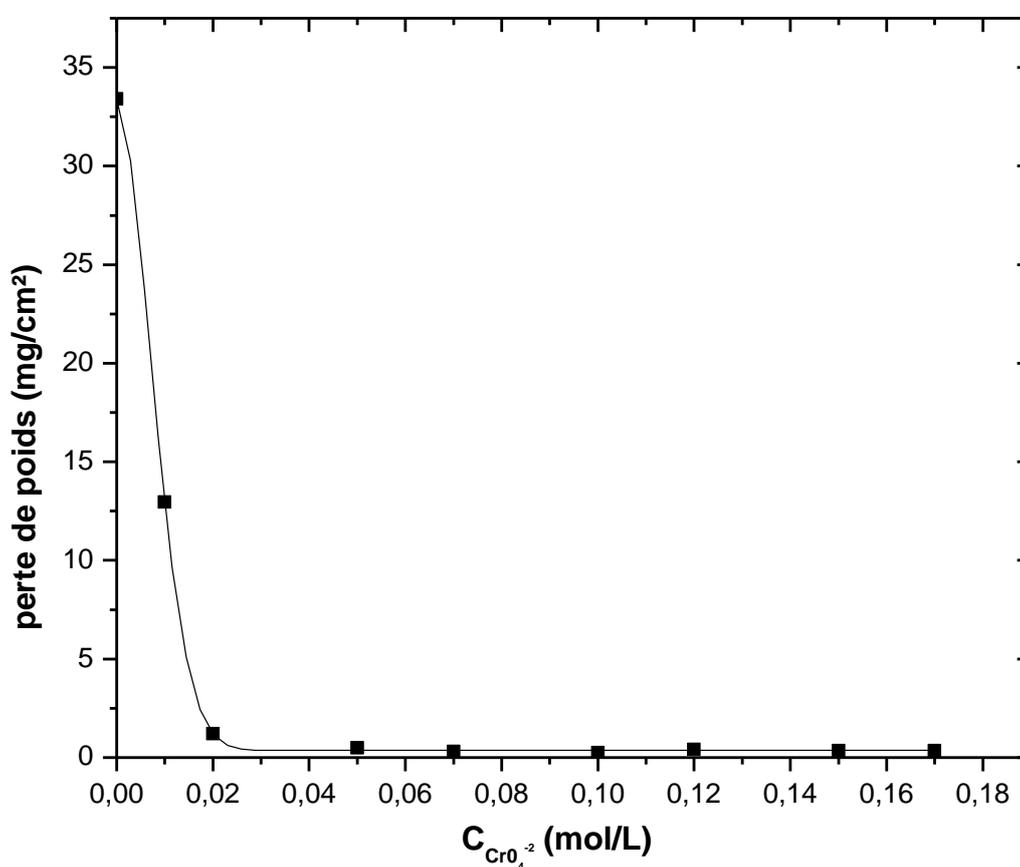


Figure III.12. Variation de la perte de poids du zinc en fonction de la concentration en ions chromates à 25 °C

On voit clairement sur la représentation graphique, une forte diminution de la quantité du zinc dissoute, suivie d'une stabilité. La perte de poids atteint une valeur presque nulle à

partir d'une concentration égale à $2 \times 10^{-2} \text{M}$ en ions chromates, traduisant l'effet inhibiteur de ces ions sur la corrosion du zinc.

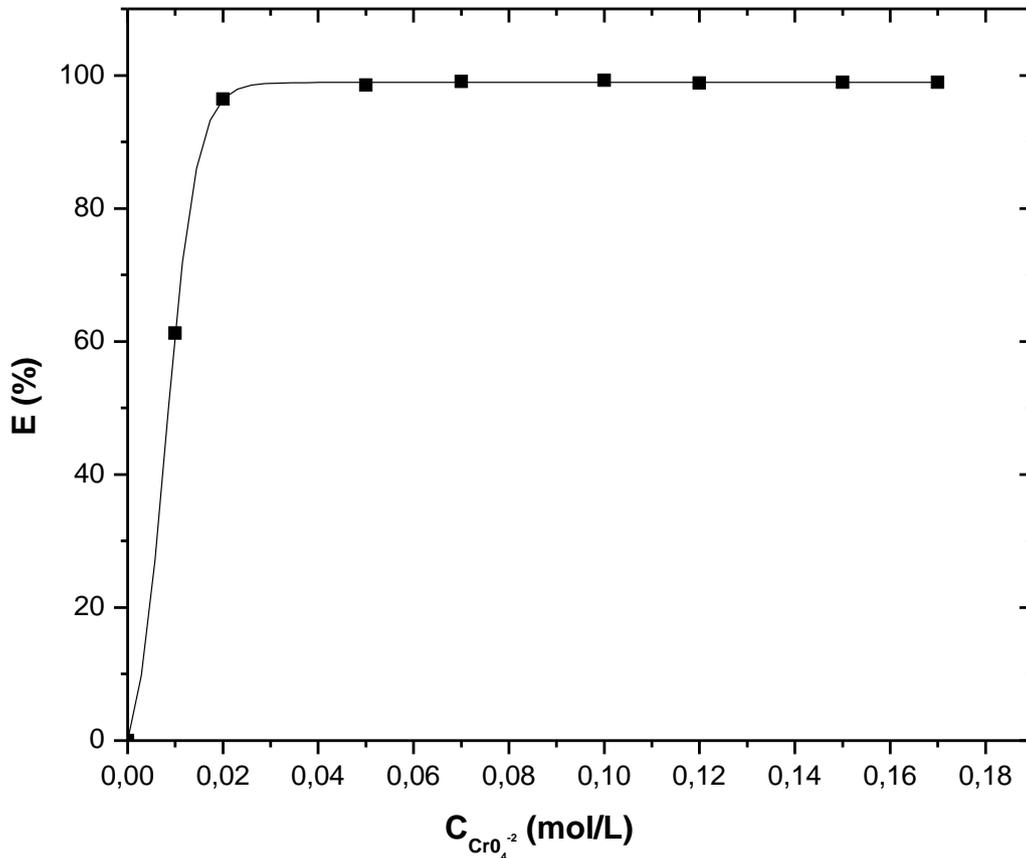


Figure III.13. Variation du taux d'inhibition de la corrosion du zinc en fonction de la concentration en ions chromates à 25 °C

L'analyse du tracé de la variation du taux d'inhibition en fonction de la concentration en ions chromates, représenté sur *la figure III.13*, montre clairement une inhibition presque totale, avec un taux d'inhibition atteignant une valeur maximale de 99,25 %.

III.5.3.2. Suivi du potentiel en circuit ouvert

L'évolution du potentiel en circuit ouvert du zinc en fonction du temps d'immersion dans l'acide phosphorique 1M à 25 °C, en présence et en absence de différentes concentrations en ions chromates est représentée sur *la figure III.14*.

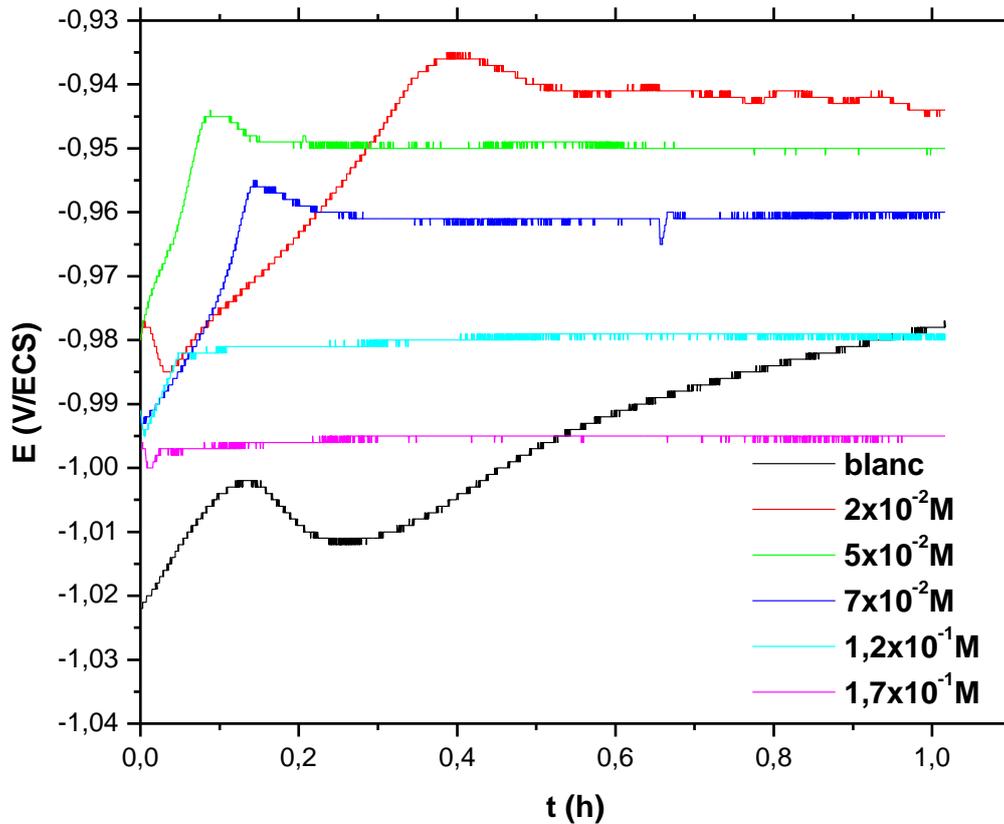


Figure III.14. Suivi du potentiel en circuit ouvert du zinc en milieu H_3PO_4 1M en présence et en absence des ions chromates à 25 °C

On peut observer une diminution du potentiel libre lorsque la concentration en ions chromates augmente, avec une stabilisation du potentiel pour toutes les concentrations étudiées, indiquant la formation d'une couche protectrice sur la surface de l'échantillon.

Il est à noter que le temps de stabilisation du potentiel diminue au fur et à mesure que la concentration en ions chromates croît. Pour la concentration $1,7 \times 10^{-1} M$, le potentiel se stabilise dans les premières minutes d'immersion.

III.5.3.3. Analyse de la surface

Les images de microscopie électronique à balayage de la surface d'un échantillon de zinc immergé pendant 1h de temps dans une solution de H_3PO_4 1M contenant $1,5 \times 10^{-1} M$ en ions chromates à 25 °C, sont représentées sur *la figure III.15*.

En examinant les images MEB, on confirme la présence d'un film protecteur sur la surface du zinc.

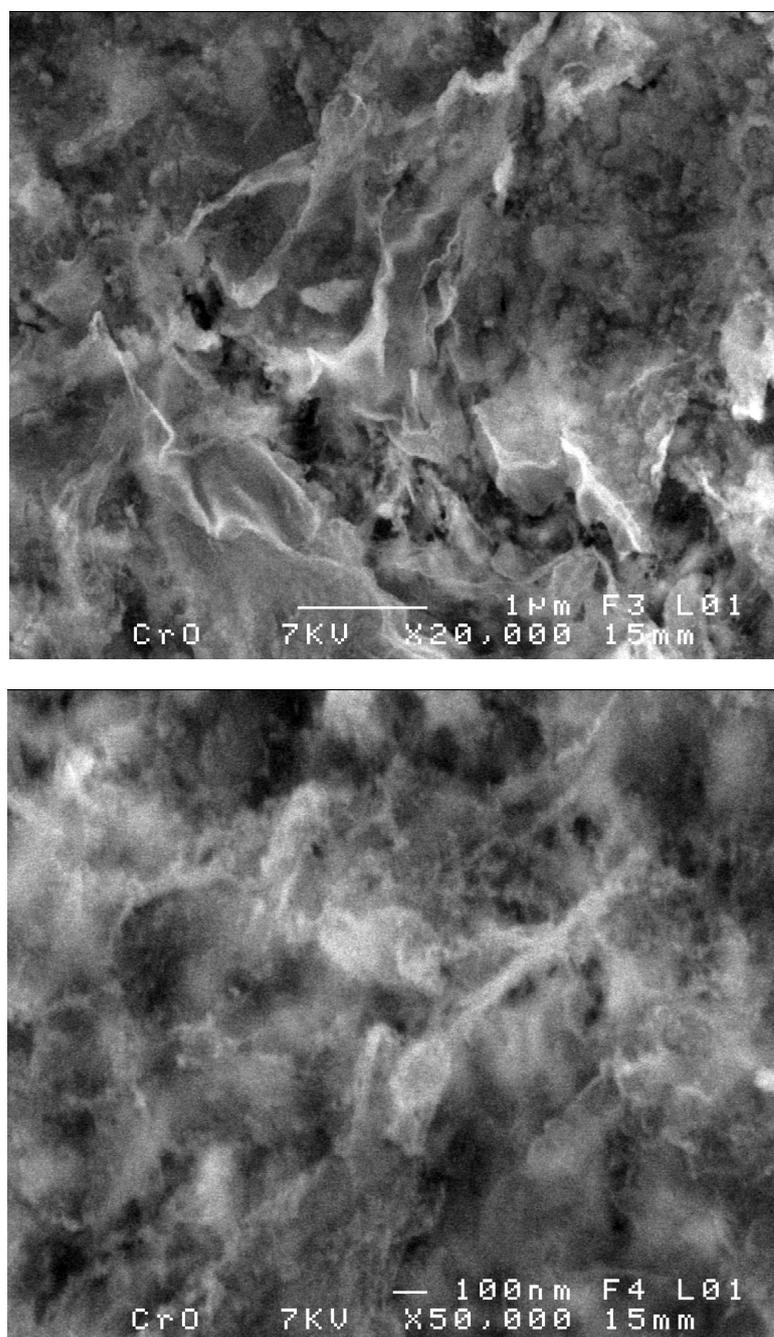


Figure III.15. Images MEB de la surface du zinc après 1h d'immersion dans H_3PO_4 1M en présence de $1,5 \times 10^{-1} M$ en ions chromates

III.6. Conclusion

Dans Ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'étude du comportement du zinc en milieu acide. Les résultats obtenus nous ont permis de faire les constatations suivantes :

Le zinc est un métal très sensible à la corrosion par les acides. Sa vitesse de corrosion dépend de la nature de l'acide, de sa concentration, de la température du milieu, et de la durée d'exposition au milieu corrosif.

En présence des ions nitrates, le milieu H_3PO_4 1M devient de plus en plus agressif au fur et à mesure que la concentration en ions nitrates croît. Pour des concentrations supérieures à $4 \times 10^{-2}\text{M}$ en ions nitrates, la quantité du zinc dissoute devient moins importante avec la formation d'une couche de produits de corrosion sur la surface du métal.

La présence des ions phosphates en milieu H_3PO_4 1M, provoque la diminution de la quantité du zinc dissoute, et par conséquent l'inhibition de la corrosion du zinc, suite à la formation d'une couche protectrice sur la surface du matériau.

Les ions chromates présentent un caractère inhibiteur de la corrosion du zinc en milieu H_3PO_4 1M. Une inhibition presque totale est atteinte à partir d'une concentration égale à $2 \times 10^{-2}\text{M}$ en ions chromates. L'analyse de la surface confirme la présence d'un film protecteur sur la surface du zinc.

Chapitre IV

Etude de l'inhibition de la corrosion du zinc par les thiophènes

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'effet des thiophènes sur la corrosion du zinc en milieu acide phosphorique. Dans un premier temps, l'efficacité de chaque composé a été évaluée en utilisant la gravimétrie. Une étude plus approfondie a été consacrée aux composés pour lesquels l'efficacité inhibitrice était importante.

IV.1. Effet des thiophènes sur la corrosion du zinc en milieu H_3PO_4 1M

Dans cette partie de l'étude, nous avons effectué des mesures gravimétriques sur le zinc en milieu H_3PO_4 1M en absence et en présence de différentes concentrations d'une série de composés dérivés du thiophène. Les échantillons de zinc ont été exposés au milieu corrosif pour une durée de 1h de temps, à une température de 25°C.

Le tableau IV.1 donne les valeurs de la vitesse de corrosion (W) et du pourcentage de l'efficacité inhibitrice (E%) calculées à partir des mesures gravimétriques pour différentes concentrations des thiophènes en milieu acide phosphorique.

Tableau IV.1. Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices de la corrosion du zinc en absence et en présence de thiophènes à 25 °C

Concentration (M)	W_{corr} (mg/cm ² h)	E (%)
Blanc	33.4	-
TCA		
1×10^{-3}	38.85	-16.32
2×10^{-3}	41.75	-25
5×10^{-3}	44.35	-32.78
TA		
1×10^{-3}	41.65	-24.7
2×10^{-3}	42.25	-26.5
5×10^{-3}	44.6	-33.53
TCAH		
1×10^{-3}	34.25	-2.54
2×10^{-3}	38.9	-16.47
5×10^{-3}	45.75	-36.98
TAcA		
1×10^{-3}	33.15	0.75
2×10^{-3}	35.25	-5.54
5×10^{-3}	35.95	-7.63
TMA		
1×10^{-3}	26.55	20.51
2×10^{-3}	29.95	10.33
5×10^{-3}	30.25	9.43
TCAm		
1×10^{-3}	30.45	8.83
2×10^{-3}	31	7.18
5×10^{-3}	32.75	1.95

TCN		
1×10^{-3}	32.45	2.84
2×10^{-3}	30.85	7.63
5×10^{-3}	30.25	9.43
CIT		
1×10^{-3}	27.65	17.21
2×10^{-3}	25.65	23.2
5×10^{-3}	23.75	28.89
BrT		
1×10^{-3}	30.75	7.93
2×10^{-3}	25.85	22.6
5×10^{-3}	24.3	27.24
TAcCl		
1×10^{-3}	24.1	27.84
2×10^{-3}	23.1	30.84
5×10^{-3}	20.1	39.82
AcT		
5×10^{-4}	16.7	50
1×10^{-3}	13.15	60.63
2×10^{-3}	9.25	72.3
3×10^{-3}	9.8	70.66
4×10^{-3}	7.65	77.09
5×10^{-3}	8.65	74.1
TCAI		
5×10^{-4}	15.8	52.69
1×10^{-3}	11.28	66.28
2×10^{-3}	4.95	85.18
3×10^{-3}	3.65	89.07
4×10^{-3}	2.00	94.01
5×10^{-3}	1.15	96.56

6×10^{-3}	1.35	95.95
7×10^{-3}	1.25	96.26

L'analyse des résultats du *tableau IV.1* montre clairement que les composés testés dans cette étude, peuvent se classer en trois catégories. Une première catégorie en présence de laquelle la corrosion du zinc s'accélère au fur et à mesure que la concentration du composé croît, tel que le **TCA**, **TA**, **TCAH** et **TAcA**. Une deuxième catégorie qui inhibe légèrement la corrosion lorsqu'elle est présente en faibles concentrations dans le milieu corrosif. En faisant augmenter la concentration de ces composés, l'efficacité inhibitrice diminue (**TMA** et le **TCAm**).

Pour les composés restants, l'augmentation de la concentration de ces derniers conduit à une diminution de la vitesse de corrosion, et un accroissement de l'efficacité inhibitrice.

Parmi les composés testés, seulement l'**AcT** et le **TCAI** possèdent des propriétés inhibitrices satisfaisantes. Le meilleur taux d'inhibition est obtenu en présence du **TCAI** (96,56%). Le comportement d'inhibition peut résulter du fait que le taux de recouvrement de la surface augmente avec la concentration en inhibiteur, ainsi la surface du métal est séparée du milieu corrosif [**ABD 2008**].

Dans la suite du travail, nous allons considérer le **AcT** et le **TCAI** pour réaliser une étude plus approfondie.

IV.2. Inhibition de la corrosion du zinc par le 2-acétylthiophène (AcT)

IV.2.1. Etude gravimétrique

La *figure IV.1* représente la variation de la perte de poids du zinc avec la durée d'immersion dans H_3PO_4 1M en présence et en absence de différentes concentrations de l'**AcT** à 25 °C.

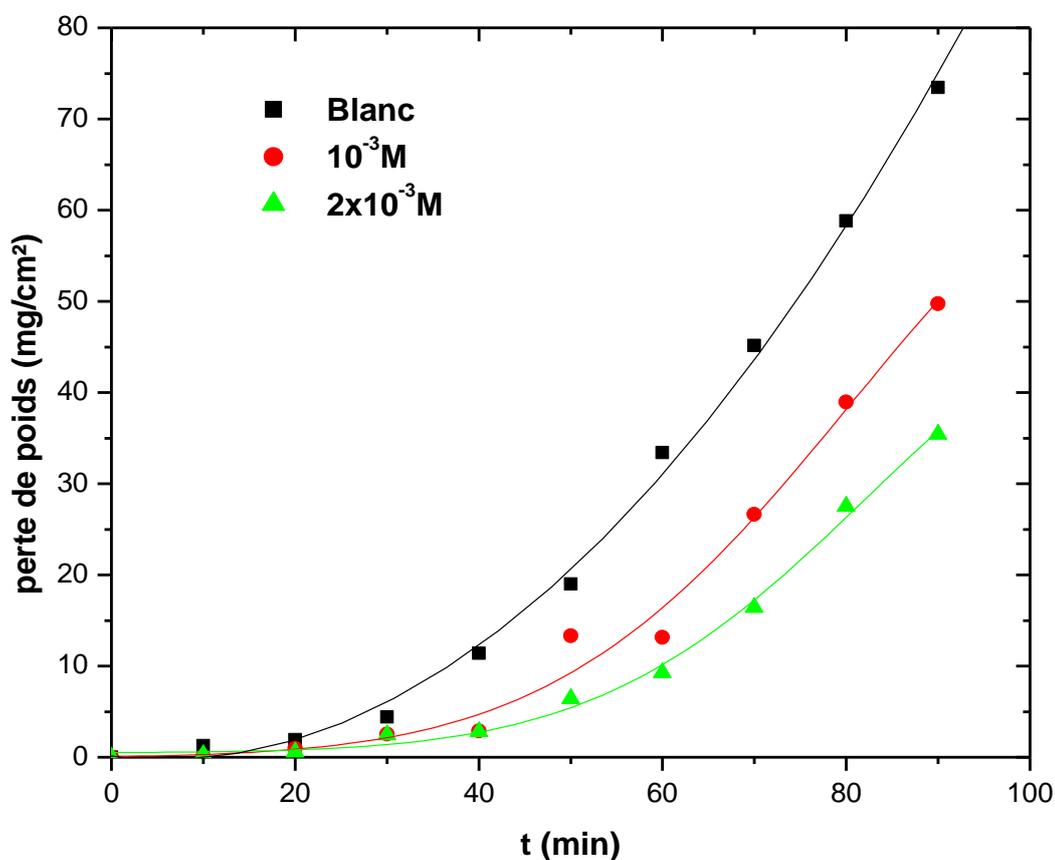


Figure IV.1. Variation de la perte de poids du zinc en fonction du temps d'immersion dans H_3PO_4 1M en présence et en absence de l'AcT à 25 °C

La figure IV.1 montre que la perte de poids du zinc varie exponentiellement avec le temps d'immersion dans les trois milieux, et que la quantité du zinc dissoute diminue en présence de l'inhibiteur pour les différentes périodes d'immersion. On constate que l'addition de l'AcT ralentit le processus de corrosion, et que ce composé inhibe la corrosion du zinc quelque soit la durée d'immersion.

IV.2.2. Suivi du potentiel en circuit ouvert

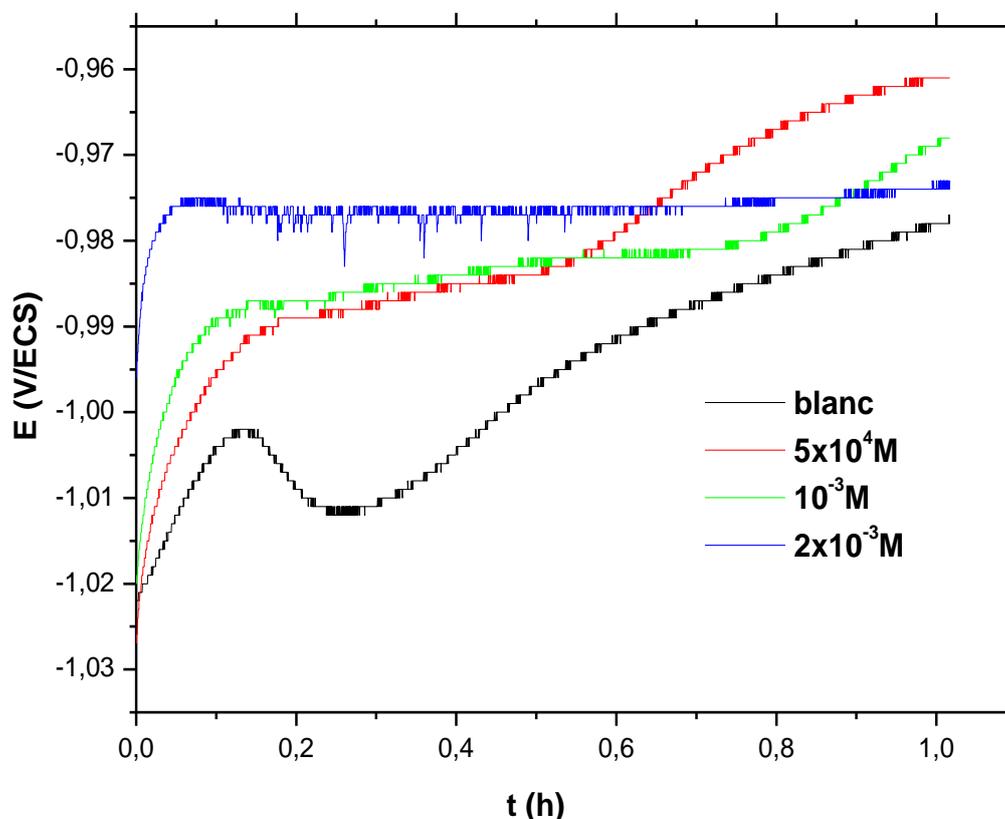


Figure IV.2. Suivi du potentiel en circuit ouvert du zinc en milieu H_3PO_4 1M en présence et en absence de l'AcT à 25 °C

La figure IV.2 représente l'évolution du potentiel en circuit ouvert du zinc durant 1h d'immersion dans H_3PO_4 1M avec et sans addition de différentes concentrations de l'AcT. D'après ces courbes, nous remarquons que le potentiel devient de plus en plus noble avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur.

En présence de l'AcT à une concentration égale à 2×10^{-3} M, le potentiel se stabilise au bout des premières minutes d'immersion, révélant la formation d'un film protecteur sur la surface du zinc. Pour des concentrations inférieures, le potentiel se stabilise après 8 à 12 minutes d'immersion, ensuite il évolue vers des potentiels plus positifs. Ce comportement peut être attribué à des ruptures locales du film formé à la surface de l'électrode.

IV.2.3. Les courbes de polarisation

Les courbes de polarisation du zinc en milieu H_3PO_4 1M à 25 °C, en absence et en présence de l'AcT à différentes concentrations, sont représentées sur *la figure IV.3*.

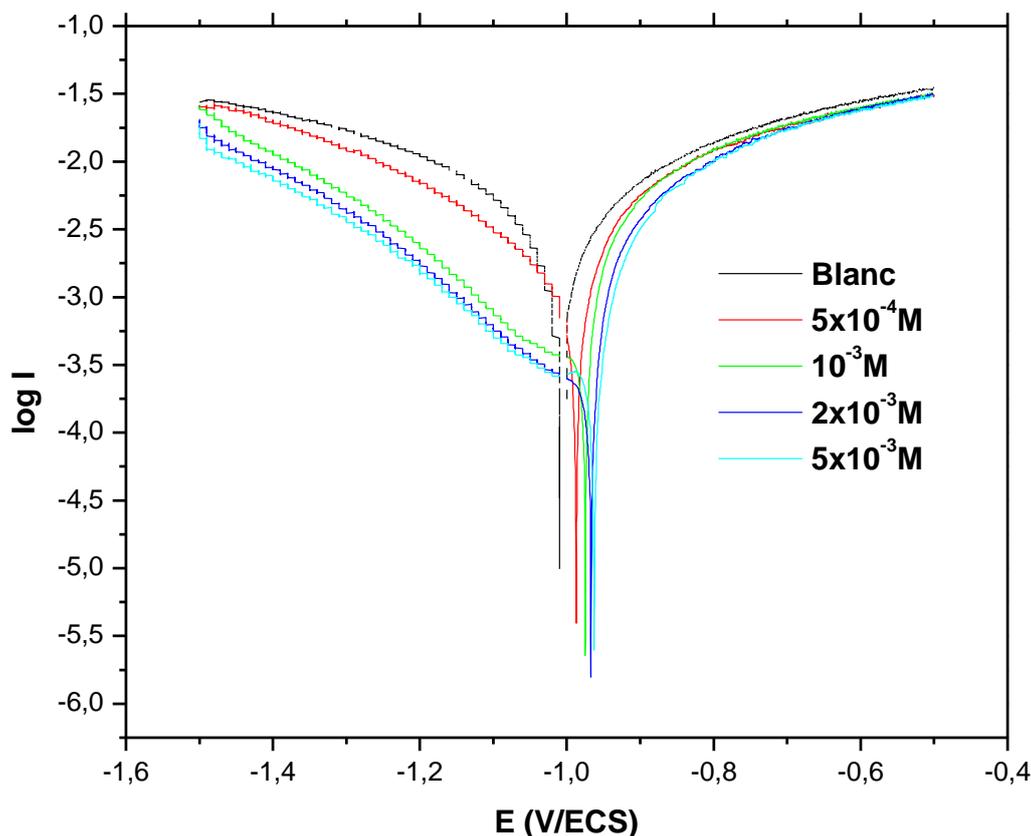


Figure IV.3. Courbes de polarisation du zinc dans H_3PO_4 1M à 25 °C, sans et avec addition de différentes concentrations de l'AcT

Sur les représentations $\log I = f(E)$, on distingue deux parties pour chaque courbe. Une partie cathodique qui correspond à la réaction de réduction des protons à la surface du zinc, et une partie anodique qui représente l'oxydation du zinc.

Dans le domaine cathodique, l'ajout de l'AcT induit une diminution importante du courant partiel cathodique. Cette diminution est proportionnelle à la teneur en inhibiteur. Alors que dans le domaine anodique, l'addition de l'inhibiteur provoque une diminution moins importante du courant partiel anodique. En se basant sur ce résultat, on peut dire que l'AcT est un inhibiteur mixte, avec une prédominance cathodique.

Les valeurs de la densité de courant de corrosion (I_{corr}), du potentiel de corrosion (E_{corr}), des pentes de Tafel cathodique et anodique (b_c et b_a) et de l'efficacité d'inhibition $E(\%)$ pour différentes concentrations de l'AcT en milieu H_3PO_4 1M sont reportés dans *le tableau IV.2*.

Tableau IV.2. Paramètres électrochimiques et efficacités inhibitrices de la corrosion du zinc dans H_3PO_4 1M sans et avec addition de différentes concentrations de l'AcT à 25 °C, déterminés à partir des courbes de polarisation

Concentration (M)	E_{corr} (mV/ECS)	I_{corr} (mA/cm ²)	b_a (mV/dec)	b_c (mV/dec)	E (%)
Blanc	-1011	6.637	789.4	-701.8	-
AcT					
5×10^{-4}	-987	3.636	773.9	-571	45.22
10^{-3}	-973	2.144	733.4	-565	67.69
2×10^{-3}	-964	1.614	661.2	-554.6	75.68
5×10^{-3}	-961	1.265	643	-551.3	80.94

L'analyse des données représentés dans *le tableau IV.2*, montre clairement que Les densités de courant de corrosion (I_{corr}) diminuent au fur et à mesure que la concentration en AcT croît, et que l'efficacité inhibitrice $E(\%)$ augmente avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur pour atteindre un maximum de 80.94% à 5×10^{-3} M de l'AcT. Ceci confirme le caractère inhibiteur de l'AcT obtenu précédemment à l'aide des mesures de la perte de poids.

L'ajout de l'AcT au milieu corrosif entraîne une modification des valeurs des pentes de Tafel, indiquant que les deux réactions anodique et cathodique sont affectées.

En présence de l'AcT, le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs plus nobles. Selon Ferreira et col. [FER 2004] et Li et col. [LI 2008], si le potentiel de corrosion en présence de l'inhibiteur se déplace d'une valeur supérieur à 85 mV par rapport au blanc, l'inhibiteur peut être considéré comme inhibiteur anodique ou cathodique. Dans notre cas, la variation du potentiel ne dépasse pas 50 mV. Ce résultat nous amène à dire que l'AcT est un inhibiteur du type mixte.

IV.2.4. La spectroscopie d'impédance électrochimique

Les diagrammes de Nyquist du zinc immergé dans H_3PO_4 1M sans et avec addition de différentes concentrations de l'AcT, sont représentés sur *la figure IV.4*.

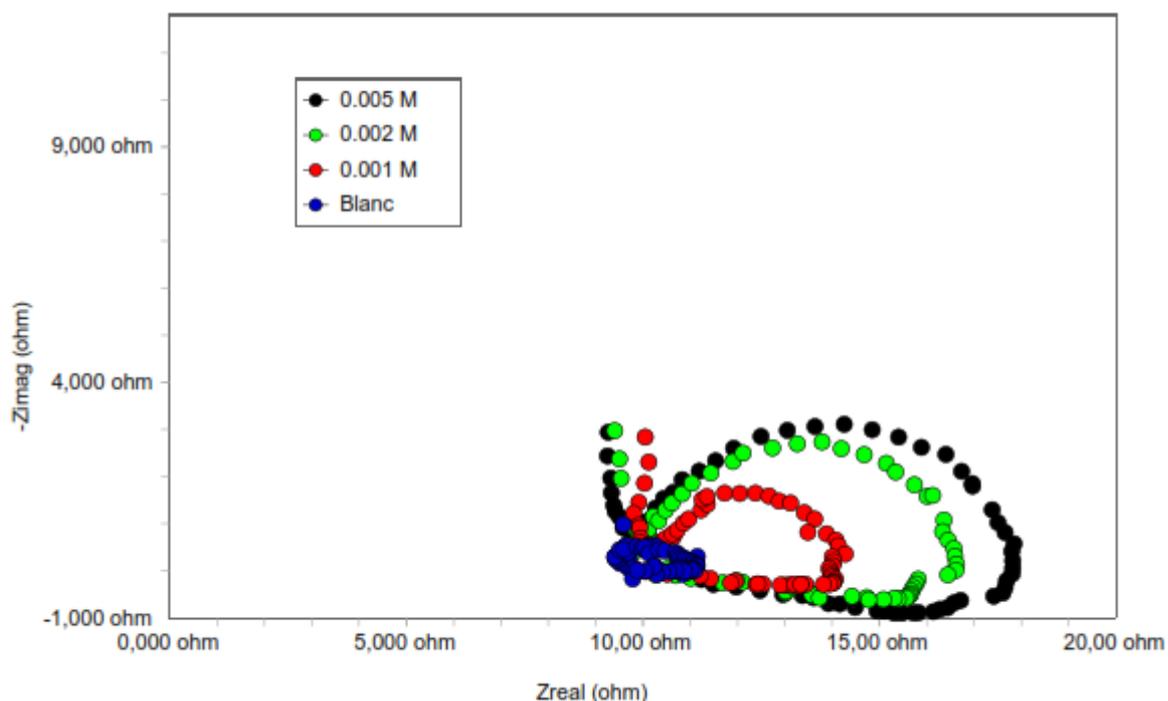


Figure IV.4. Diagrammes de Nyquist du zinc dans H_3PO_4 1M à 25 °C, sans et avec addition de différentes concentrations de l'AcT

La figure IV.4 montre qu'en absence de l'inhibiteur, on obtient une boucle capacitive dans le domaine des hautes fréquences, suivie d'une boucle inductive à des faibles fréquences. En présence de l'inhibiteur, le diagramme d'impédance est constitué de deux boucles capacitives et d'une boucle inductive. La première apparaît dans le domaine des hautes fréquences, et pour laquelle seuls les derniers points sont mesurables. Cette boucle est relative à une conduction ionique du film formé sur le zinc [NOR 2004]. Pour les fréquences inférieures à 10 kHz, on remarque l'apparition d'une deuxième boucle capacitive plus ou moins aplatie, présentant un déphasage par rapport à l'axe des réels. La taille de cette boucle augmente avec la concentration de l'AcT. Ce type de diagramme est généralement associé à un mécanisme de transfert de charges sur une surface inhomogène [POP 2003]. A basses fréquences, l'apparition d'une boucle inductive, peut être attribuée à la relaxation des espèces adsorbées à la surface du métal [ABD 2001, BAR 1988].

Les paramètres électrochimiques, et les efficacités inhibitrices obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique sont réunis dans *le tableau IV.3*.

Tableau IV.3. Paramètres électrochimiques et efficacités inhibitrices de la corrosion du zinc dans H_3PO_4 1M sans et avec addition de différentes concentrations de l'AcT à 25 °C, déterminés à partir des diagrammes de Nyquist

Concentration (M)	R_T ($\Omega.cm^2$)	C_{dl} ($\mu F.cm^{-2}$)	E (%)
Blanc	1.66	482.76	-
AcT			
10^{-3}	4.22	189.9	60.66
2×10^{-3}	6.75	93.42	75.41
5×10^{-3}	8.1	77.85	79.51

D'après les résultats du *tableau IV.3*, on remarque que les valeurs de la résistance de transfert de charge (R_T) et celles de l'efficacité inhibitrice $E(\%)$ deviennent plus importantes avec la concentration de l'AcT, tandis que la capacité de la double couche (C_{dl}) diminue. Ceci est associée à l'adsorption des molécules de l'inhibiteur sur la surface du zinc. En effet, plus l'inhibiteur s'adsorbe, plus l'épaisseur du film organique augmente et plus la capacité de la double couche diminue.

La relation entre l'épaisseur du dépôt et la capacité de la double couche est présentée dans le modèle d'Helmutz:

$$C_{dl} = \frac{\epsilon_0 \epsilon}{e} S \quad (IV.1)$$

Où e est l'épaisseur du dépôt, S est la surface de l'électrode, ϵ_0 est la permittivité du milieu et ϵ est la constante diélectrique.

Le taux d'inhibition atteint un maximum de 79.51% en présence de l'AcT à une concentration égale à $5 \times 10^{-3}M$.

La variation de l'efficacité inhibitrice de l'AcT en fonction de sa concentration dans le milieu H_3PO_4 1M déterminée par la gravimétrie et les méthodes électrochimiques, est illustrée à *la figure IV.5*.

Pour les trois méthodes, on remarque que l'efficacité de l'AcT augmente avec la concentration de ce dernier, et que pour chaque concentration de l'inhibiteur, les valeurs de

l'efficacité inhibitrice sont très proches. On constate que les résultats obtenus par les trois méthodes sont en bon accord.

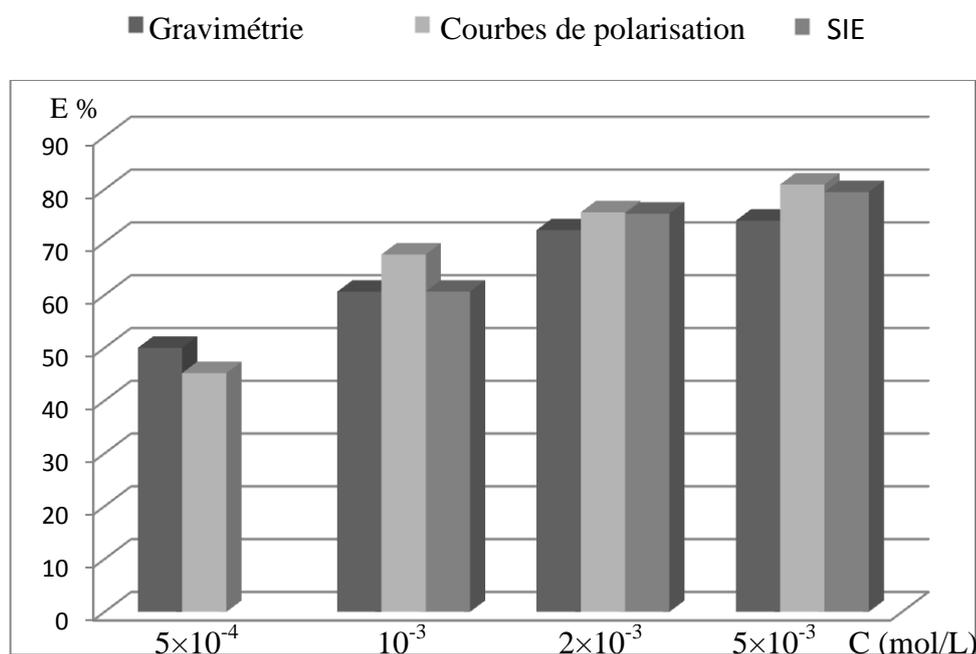


Figure IV.5. Variation de l'efficacité inhibitrice de l'AcT en fonction de sa concentration, dans H_3PO_4 1M

IV.2.5. Effet de la température

Lors de décapages et de détartrages à haute température, les inhibiteurs utilisés doivent avoir une certaine stabilité qui leur permettra de protéger les surfaces métalliques face aux attaques acides.

L'influence de la température sur l'efficacité des inhibiteurs, notamment en milieu acide a fait l'objet de plusieurs études. Il a été prouvé, qu'avec l'augmentation de la température, peu de molécules gardent leur pouvoir inhibiteur [SIN 1996, WAH 2002]. Concernant les thiophènes, Fouda et col. [FOU 2011], ont étudié l'action inhibitrice du thiophène et ses dérivés (le 2-thiophène carboxylique acid et le 2-thienyl ethanol) sur la corrosion du cuivre en milieu HNO_3 2M. Ils ont trouvé que l'efficacité inhibitrice de ces composés diminue avec l'augmentation de la température du milieu dans l'intervalle 30-60 °C. Un comportement similaire a été obtenu avec le Triphenyltin 2-thiophène carboxylate, lors des tests réalisés sur l'acier dans le milieu H_3PO_4 2M, dans l'intervalle de température 25-75 °C [BEN 2006].

Afin de déterminer l'effet de la température sur l'efficacité inhibitrice de l'AcT, nous avons effectué des mesures gravimétriques sur le zinc en milieu H_3PO_4 1M en absence et en présence de ce composé à 10^{-3}M . Les échantillons de zinc ont été exposés au milieu corrosif pour une durée de 1h à différentes températures (25-65 °C). Les valeurs de la vitesse de corrosion (W) et du pourcentage de l'efficacité inhibitrice (E%) sont regroupés dans le *tableau IV.4*.

Tableau IV.4. Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices de la corrosion du zinc en absence et en présence de l'AcT à 10^{-3}M pour différentes températures

T (°C)	W^0 (mg.cm ⁻¹ .h ⁻¹)	W (mg.cm ⁻¹ .h ⁻¹)	E (%)
25	33.4	13.15	60.63
35	67.05	37.4	44.22
45	98.65	88.85	9.93
55	154.6	137.05	11.35
65	207.6	195.8	5.68

Les résultats du *tableau IV.4* montrent que pour chaque température, la présence de l'inhibiteur provoque une inhibition de la corrosion du zinc. On remarque également que lorsque la température de l'électrolyte passe de 25 °C à 65 °C, la vitesse de corrosion augmente, et par conséquent, l'efficacité inhibitrice diminue. Ce comportement peut être attribué au fait que la température modifie l'équilibre adsorption-désorption en faveur du processus de désorption, ce qui diminue le pouvoir inhibiteur de la molécule.

La dépendance, de type Arrhenius, observée entre le vitesse de corrosion et la température, est exprimée par l'équation [HUA 2006] :

$$W = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (\text{IV.2})$$

où W est la vitesse de corrosion, A est le constante d' Arrhenius, E_a est l'énergie d'activation, R est la constante des gaz parfaits, et T est la température absolue.

La variation du logarithme de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température absolue est représentée sur *la figure IV.6*. Les valeurs de l'énergie d'activation sont calculées à partir des pentes des droites d'Arrhenius, et regroupées dans le *tableau IV.5*.

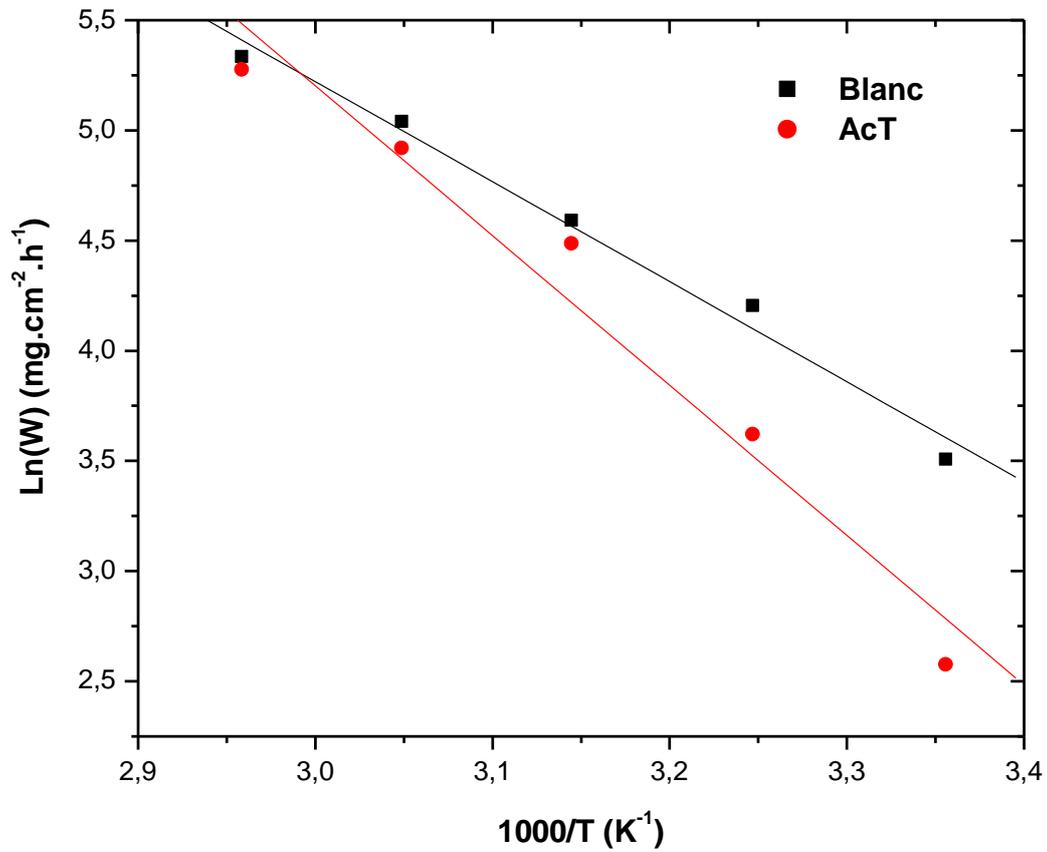


Figure IV.6. Droites d'Arrhenius pour le zinc dans H_3PO_4 1M avec et sans addition de l'AcT à 10^{-3} M

Nous pouvons déterminer l'enthalpie et l'entropie en utilisant la formule alternative de l'équation d'Arrhenius suivante [FOA 2005, BOU 2006, ABD 2004]:

$$W = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_a^0}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_a^0}{RT}\right) \quad (\text{IV.3})$$

Où h est la constante de Planck, N est le nombre d'Avogadro, ΔH_a^0 est l'enthalpie d'activation, et ΔS_a^0 est l'entropie d'activation.

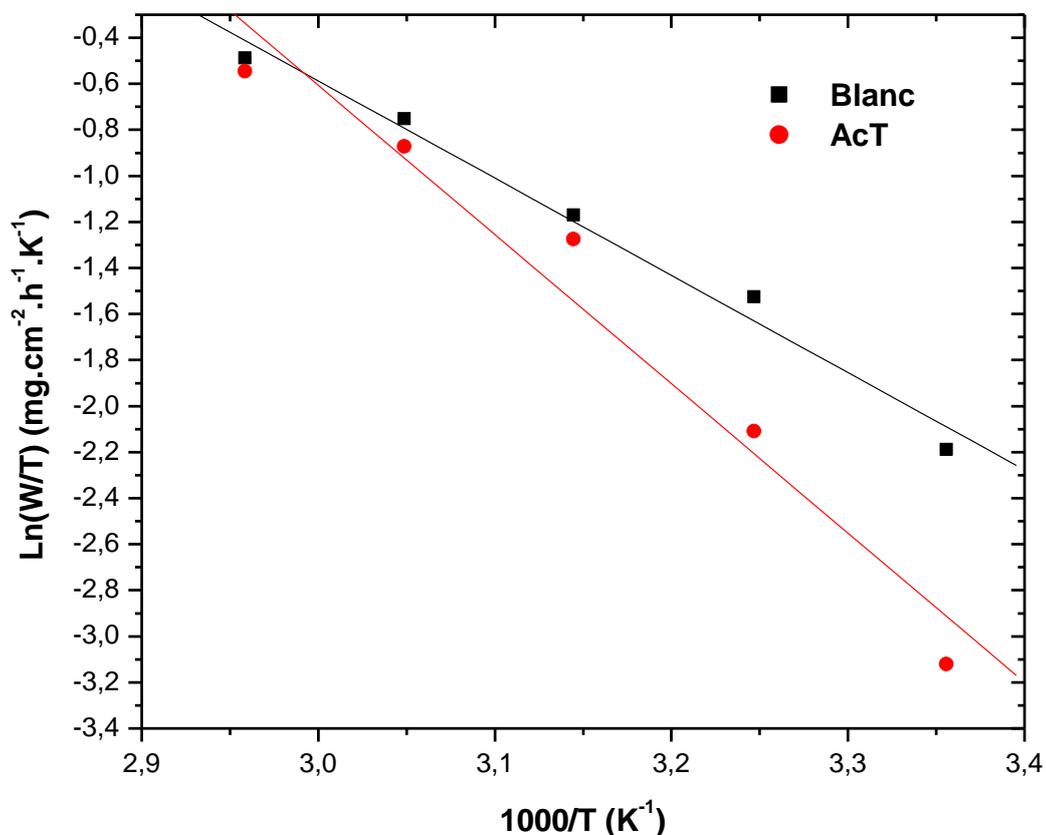


Figure IV.7. Variation de $\ln W/T$ en fonction de l'inverse de la température pour le zinc dans H_3PO_4 1M avec et sans addition de l'AcT à $10^{-3} M$

La figure IV.7 représente la variation de $\ln (W / T)$ en fonction de l'inverse de la température. La droite obtenue a une pente de $(-\Delta H_a^0 / R)$ et une ordonnée à l'origine égale à $(\ln R/Nh + \Delta S_a^0 / R)$. Les valeurs calculées des enthalpies et des entropies sont données dans le tableau IV.5.

Tableau IV.5. Paramètres d'activation pour le zinc en milieu H_3PO_4 1M sans et avec addition de l'AcT à $10^{-3} M$

	E_a (kJ/mol)	ΔH_a^0 (kJ/mol)	ΔS_a^0 (J/mol.K)
H_3PO_4 1 M	37.76	35.13	- 97.05
AcT $10^{-3} M$	56.54	53.9	- 40.87

La comparaison des énergies d'activation obtenues en présence et en absence de l'inhibiteur, permet de connaître le type de l'adsorption. Selon Radovici [RAD 1965], si l'énergie

d'activation en présence de l'inhibiteur est supérieure à celle en son absence, ce dernier s'adsorbe sur la surface métallique en formant des liaisons de nature électrostatique (liaisons faibles). Ce type de liaison est sensible à la température, et ne permet pas de lutter efficacement contre la corrosion quand la température est élevée.

Les résultats du **tableau IV.5** montrent que l'énergie d'activation en présence de l'AcT est supérieure à celle obtenue dans l'acide seul. On peut conclure que l'inhibiteur étudié s'adsorbe à la surface en formant des liaisons de nature électrostatiques (physisorption).

Les signes positifs des enthalpies reflètent la nature endothermique du processus de dissolution du zinc. En effet, l'augmentation de l'enthalpie d'activation avec la concentration correspond à une diminution de la dissolution du métal.

Les valeurs élevées et négatives de l'entropie signifient qu'il y a diminution du désordre lors de la transformation des réactifs en complexe zinc-molécule activé dans la solution [BEN 2007, MAR 2002, ABD 1999].

IV.2.6. L' isotherme d'adsorption

L'inhibition de la corrosion des métaux par les composés organiques est le résultat de l'adsorption de ces derniers sur la surface métallique. Les quantités adsorbées à l'équilibre pour un système adsorbat-adsorbant sont généralement caractérisées par des **isothermes d'adsorption** déterminées à une température donnée.

Au cours de cette étude et afin de trouver l'isotherme d'adsorption convenable, différents types d'isothermes ont été testés à savoir : Langmuir, Temkin et Frumkin (**figures IV.8 , IV.9 , et IV.10**). Pour ces isothermes, le taux de recouvrement θ est relié à la concentration en inhibiteur C par les équations suivantes :

$$\frac{\theta}{1-\theta} = KC \text{ (Langmuir)} \quad (\text{IV.4})$$

$$\exp(-2a\theta) = KC \text{ (Temkin)} \quad (\text{IV.5})$$

$$\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \exp(-2a\theta) = KC \text{ (Frumkin)} \quad (\text{IV.6})$$

Où K désigne le coefficient d'adsorption (ou la constante d'équilibre du processus d'adsorption) et C la concentration de l'inhibiteur dans la solution.

Le réaménagement de ces relations donne :

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

$$\theta = -\frac{\ln K}{2a} - \frac{\ln C}{2a} \quad (\text{Temkin}) \quad (\text{IV.8})$$

$$\ln \frac{C(1-\theta)}{\theta} = -\ln K - 2a\theta \quad (\text{Frumkin}) \quad (\text{IV.9})$$

La constante d'adsorption K est liée à l'énergie libre standard d'adsorption ΔG_{ads}^0 par l'équation suivante [MOR 1999, LEB 2007]:

$$K = \frac{1}{55.5} \exp\left(\frac{-\Delta G_{ads}^0}{RT}\right) \quad (\text{IV.10})$$

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

Les valeurs du taux de recouvrement θ pour différentes concentrations de l'AcT, obtenues à partir des mesures gravimétriques à 25 °C, ont été déterminées par l'équation suivante :

$$\theta = \frac{W - W_{inh}}{W} \quad (\text{IV.11})$$

où W et W_{inh} sont respectivement les vitesses de corrosion de l'échantillon après immersion dans le milieu corrosif, sans et avec addition de l'inhibiteur.

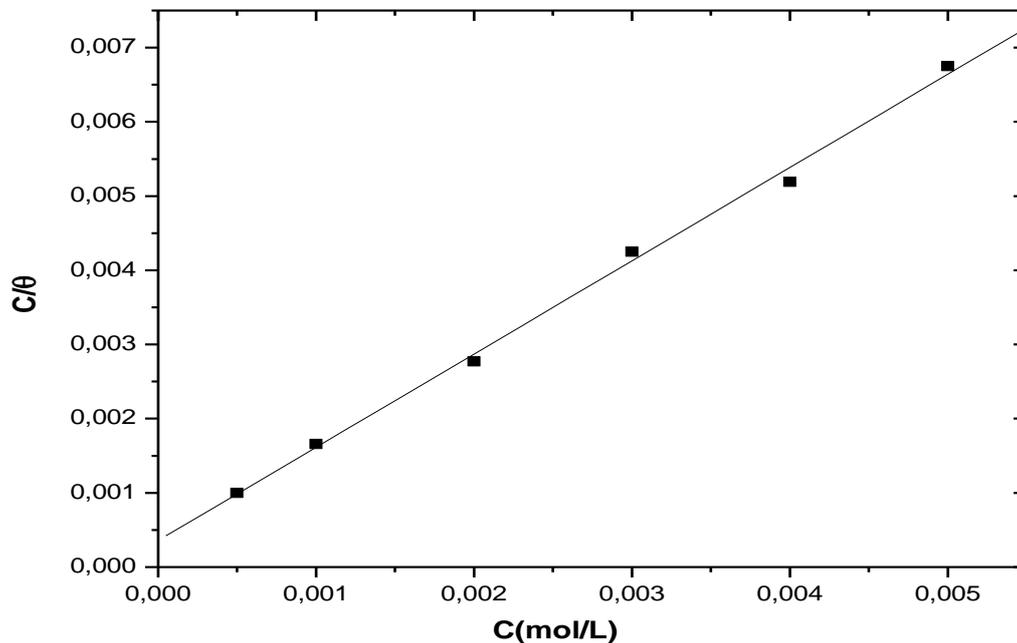


Figure IV.8. Isotherme d'adsorption de Langmuir du zinc dans H_3PO_4 1M en présence de l'AcT à 25 °C

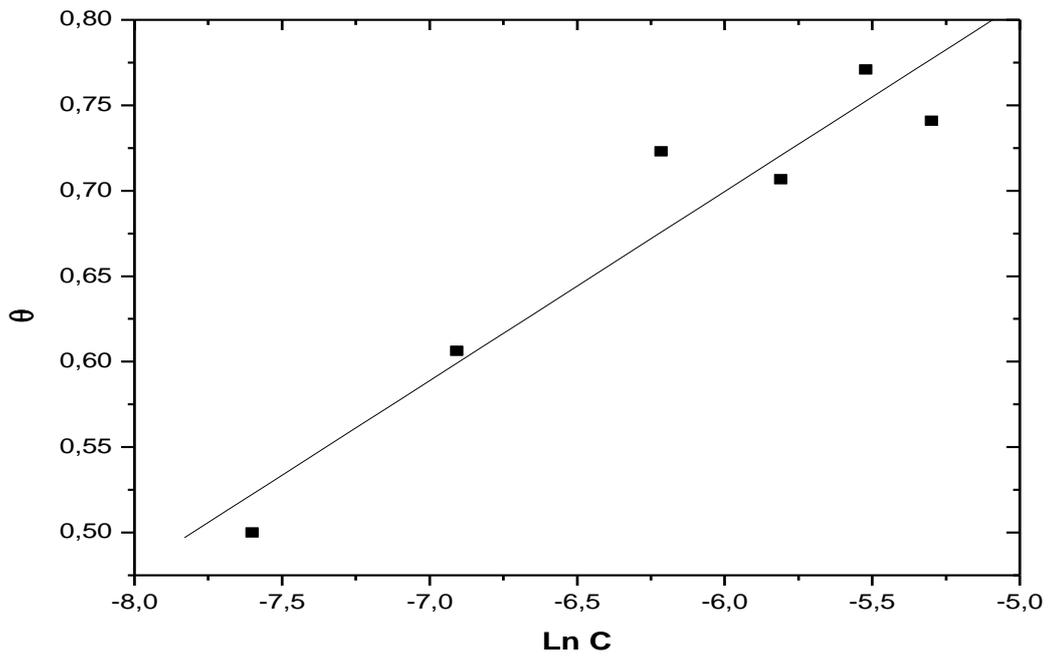


Figure IV.9. Isotherme d'adsorption de Temkin du zinc dans H_3PO_4 1M en présence de l'AcT à 25 °C

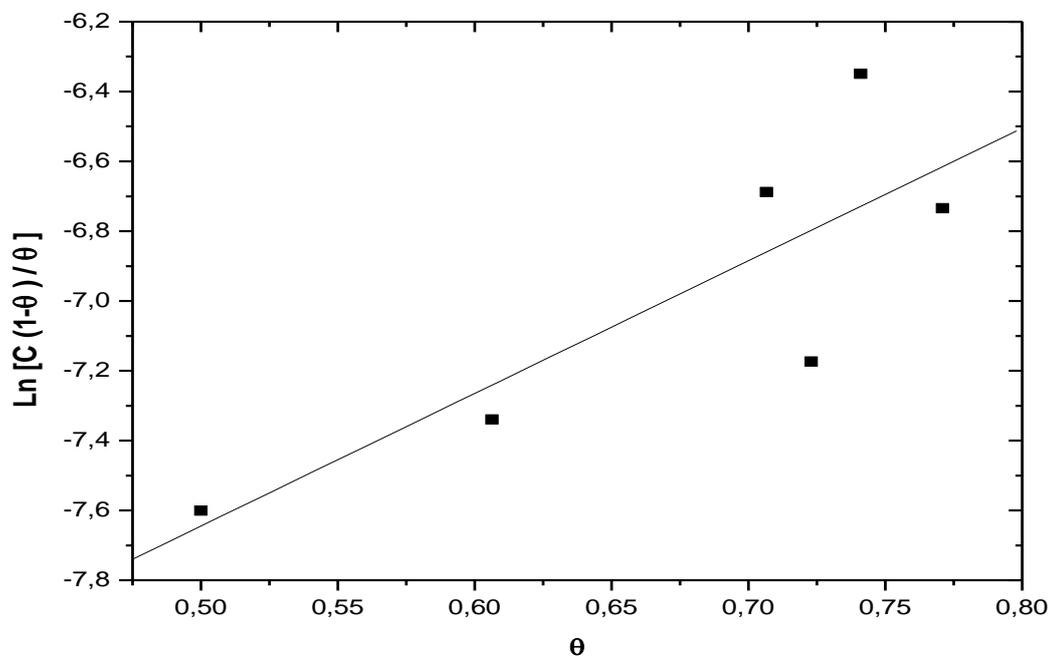


Figure IV.10. Isotherme d'adsorption de Frumkin du zinc dans H_3PO_4 1M en présence de l'AcT à 25 °C

Tableau IV.6. Les valeurs du coefficient de corrélation linéaire pour les isothermes d'adsorption de l'AcT

	Langmuir	Temkin	Frumkin
R²	0.9968	0.91135	0.68843

Les figures (IV.8 , IV.9 , et IV.10) montrent que les isothermes tracés sont sous forme de droites. Le coefficient de corrélation R² a été utilisé pour choisir l'isotherme convenable. D'après le tableau IV.6, on remarque que la valeur du coefficient de corrélation linéaire pour l'isotherme de Langmuir est très proche de 1. On constate que l'adsorption de l'AcT sur la surface du zinc en milieu H₃PO₄ 1M, obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Ce modèle d'adsorption suppose l'existence d'un nombre déterminé de sites d'adsorption et que chaque site ne peut accueillir qu'une seule espèce adsorbée. De plus, le modèle suppose qu'il n'y a pas d'interactions entre les particules adsorbées [ABD 2004, ELE 2005], et que l'énergie d'adsorption est considérée comme constante.

L'énergie libre standard calculée à partir de la constante d'adsorption K, est de l'ordre de -29,61 kJ.mol⁻¹. Cette valeur révèle la spontanéité du processus de physisorption de l'AcT sur la surface du zinc [HER 2007, OUC 2005].

IV.2.7. Analyse de la surface

Dans cette étude nous avons employé un microscope électronique à balayage afin de pouvoir déterminer l'état de surface du zinc avant et après immersion dans le milieu corrosif. L'analyse élémentaire est obtenue par le couplage avec un système d'analyse dispersive en énergie (EDS).

Nos observations au MEB ont porté sur des échantillons de zinc avant (*figure IV.11. (a, a')*), et après 1h d'immersion dans H₃PO₄ 1M seul (*figure IV.11. (b, b')*), et avec addition de 5×10⁻³ M de l'AcT (*figure IV.11. (c, c')*).

On remarque sur les images (*a, a'*), que le zinc utilisé dans cette étude contient à l'origine quelques piqûres, et que sur sa surface on observe des rayures, ces derniers sont le résultat d'un polissage mécanique utilisé lors de la préparation de la surface. Après 1h d'immersion dans H₃PO₄ 1M (images *b, b'*), il est clair que la surface du zinc est fortement endommagée, et que le nombre de piqûres s'est multiplié, sans oublier la présence de produits de corrosion sur la surface du zinc.

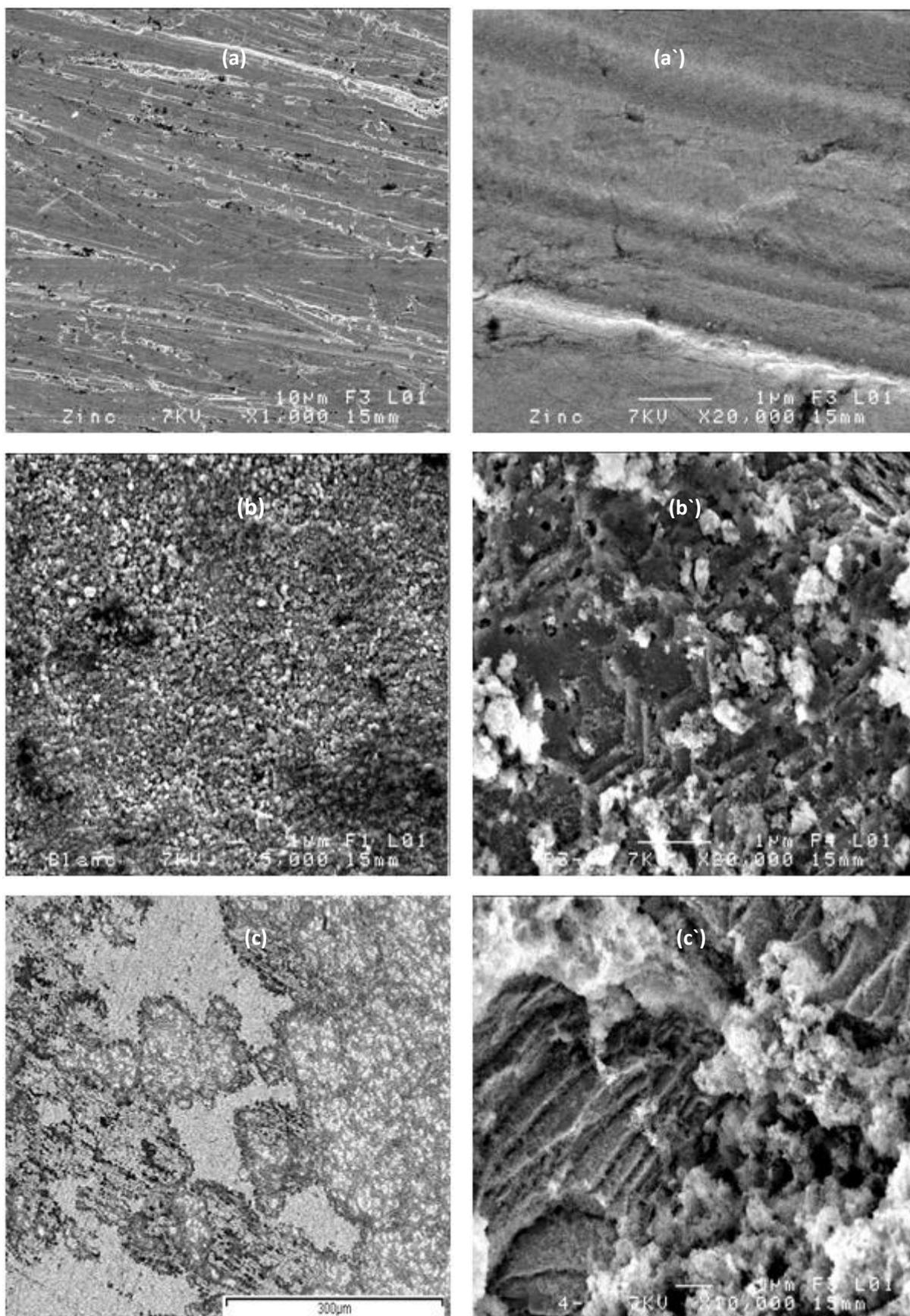


Figure IV.11. Images MEB de la surface du zinc avant (a, a') et après 1h d'immersion dans H₃PO₄ 1M sans (b, b') et avec addition de 5×10⁻³ M de l'AcT (c, c') à 25 °C

En présence de l'AcT, on remarque sur l'image (c), qu'une partie de la surface du zinc est attaquée, et sur laquelle on trouve des produits de corrosion (image c'). On constate que la surface du zinc n'est pas totalement couverte par l'AcT, et par conséquent, elle n'est pas bien isolée du milieu corrosif.

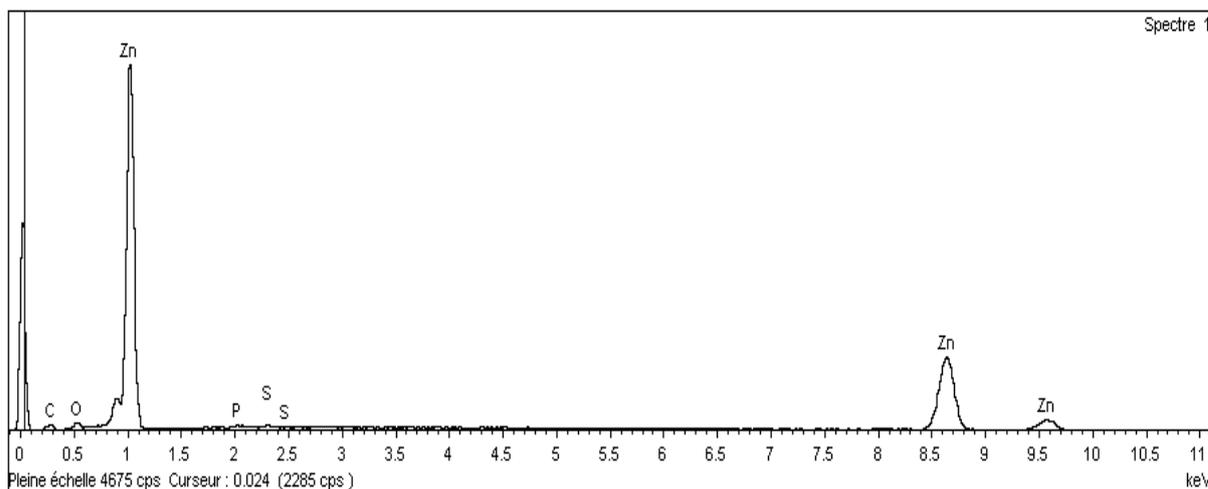


Figure IV.12. Spectre EDS de la surface du zinc après 1h d'immersion dans H_3PO_4 1M contenant $5 \times 10^{-3}M$ de l'AcT à 25 °C

L'analyse EDS de la surface du zinc après 1h d'immersion dans H_3PO_4 1M contenant $5 \times 10^{-3}M$ de l'AcT, représentée sur **la figure IV.12**, révèle la présence de traces d'oxygène, de carbone et de soufre, et confirme l'adsorption de l'AcT sur la surface du zinc.

IV.3. Inhibition de la corrosion du zinc par le 2-thiophène carboxaldehyde (TCAI)

IV.3.1. Etude gravimétrique

La variation de la perte de poids du zinc en fonction de la durée d'immersion dans H_3PO_4 1M en présence et en absence de différentes concentrations en TCAI, est représentée sur **la figure IV.13**.

Il est clair que la perte de poids du zinc varie exponentiellement avec le temps d'immersion que ce soit en présence ou en absence de l'inhibiteur. On remarque également que la quantité de zinc dissoute ainsi que la pente de la courbe diminue en présence de l'inhibiteur pour les différentes périodes d'immersion, révélant le ralentissement du processus de corrosion. Ceci montre que le TCAI garde son caractère d'inhibiteur quelque soit la durée d'immersion.

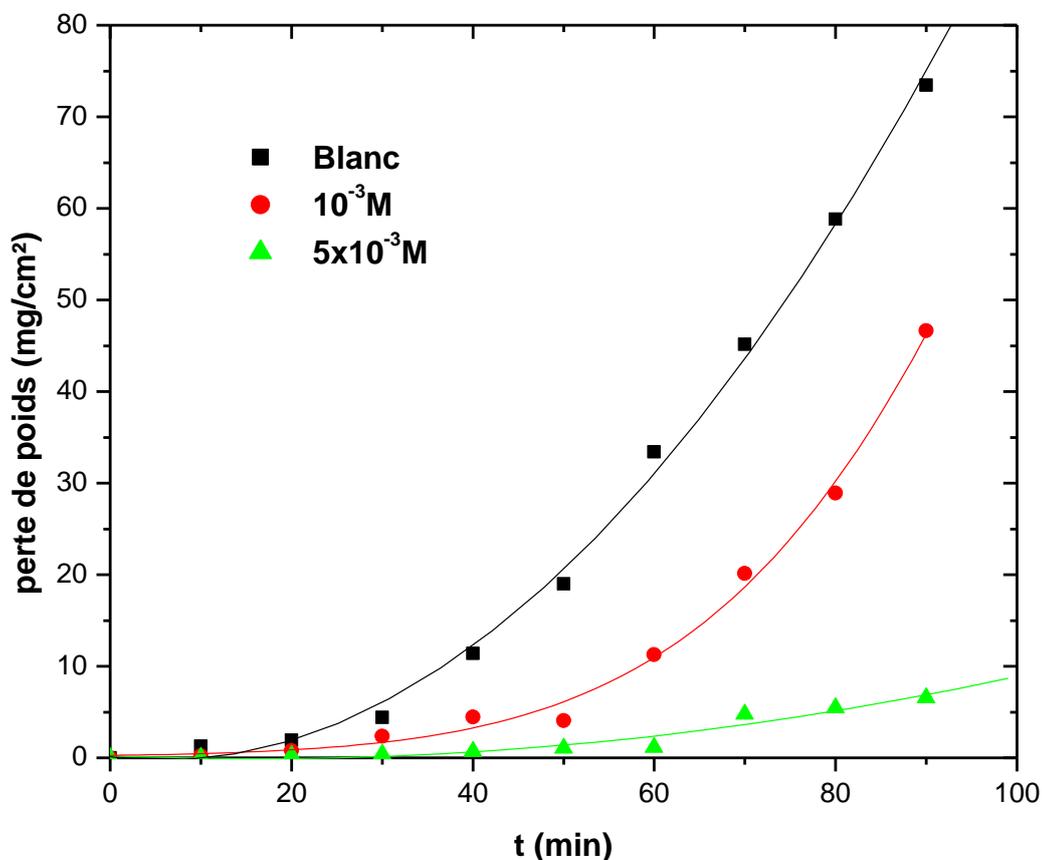


Figure IV.13. Variation de la perte de poids du zinc en fonction du temps d'immersion dans H_3PO_4 1M en présence et en absence de TCAI à 25 °C

IV.3.2. Suivi du potentiel en circuit ouvert

La figure IV.14 montre l'évolution du potentiel en circuit ouvert du zinc durant 1h d'immersion dans H_3PO_4 1M avec et sans addition de différentes concentrations de TCAI. En présence de TCAI, le potentiel tend vers des valeurs positives au fur et à mesure que la concentration en inhibiteur augmente. L'évolution du potentiel pour les essais menés avec des concentrations supérieures ou égale à 10^{-3} M de l'inhibiteur, est caractérisée par une stabilité. Ceci reflète la formation d'un film protecteur résultant de l'adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique [ABD 2008, HEL 2008].

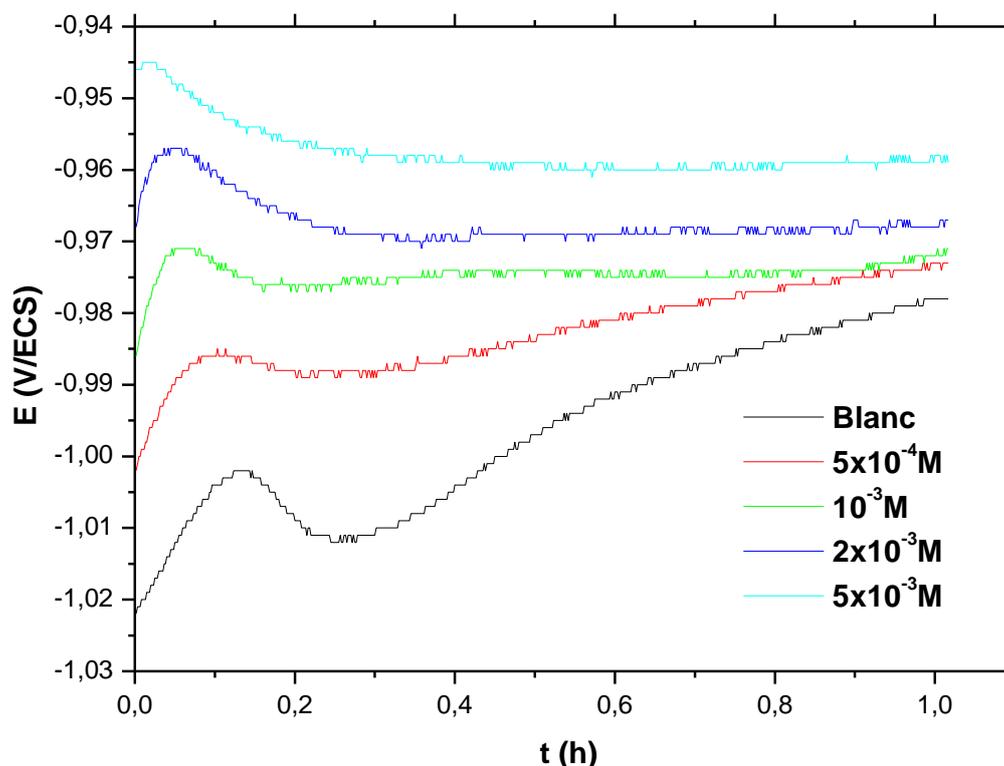


Figure IV.14. Suivi du potentiel en circuit ouvert du zinc en milieu H_3PO_4 1M en présence et en absence de TCAI à 25 °C

IV.3.3. Les courbes de polarisation

Les courbes de polarisation obtenues pour le zinc en présence et en absence de TCAI sont représentées sur *la figure IV.15*. Les conditions sont les mêmes que celles utilisées pour l'AcT.

Lorsqu'on ajoute du TCAI au milieu corrosif, on remarque un décalage des deux parties de la courbe de polarisation (anodique et cathodique) vers le bas, ce décalage est beaucoup plus important dans la partie cathodique. Ceci reflète la nature mixte de l'inhibiteur avec une prédominance cathodique.

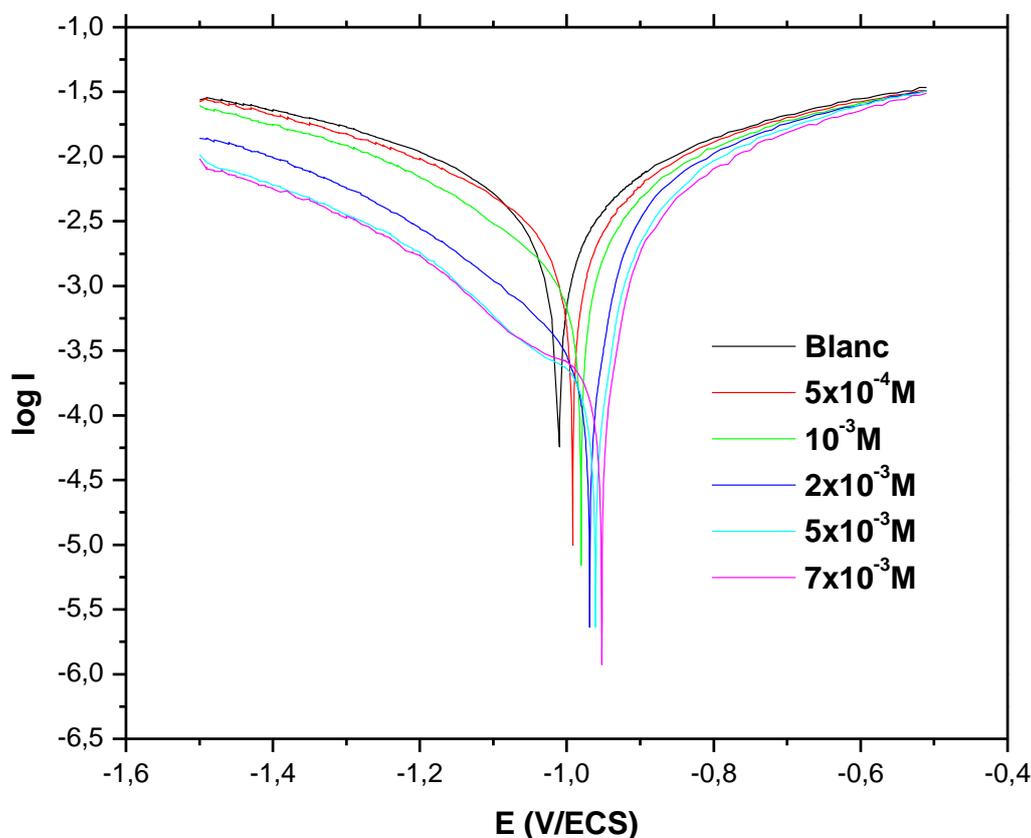


Figure IV.15. Courbes de polarisation du zinc dans H_3PO_4 1M à 25 °C, sans et avec addition de différentes concentrations de TCAI

Les paramètres électrochimiques (la densité de courant de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel cathodique et anodique (b_c et b_a)) et l'efficacité d'inhibition $E(\%)$ pour différentes concentrations de TCAI en milieu H_3PO_4 1M sont reportés dans **le tableau IV.7**.

D'après les données du **tableau IV.7**, nous remarquons que la densité de courant de corrosion (I_{corr}) diminue avec l'accroissement de la concentration de TCAI. Par conséquent, l'efficacité inhibitrice $E(\%)$ augmente pour atteindre un maximum de 97,29 % en présence de $5 \times 10^{-3} M$ de TCAI.

L'addition de TCAI au milieu corrosif, conduit à un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus positives. Le plus grand écart de potentiel obtenu dans cette étude ne dépasse pas 57 mV. Puisque cette valeur est inférieure à 85 mV, on peut considérer le TCAI comme un inhibiteur mixte [FER 2004, LI 2008].

Tableau IV.7. Paramètres électrochimiques et efficacités inhibitrices de la corrosion du zinc dans H_3PO_4 1M sans et avec addition de différentes concentrations de TCAI à 25 °C, déterminés à partir des courbes de polarisation

Concentration (M)	E_{corr} (mV/ECS)	I_{corr} (mA/ cm ²)	b_a (mV/dec)	b_c (mV/dec)	E (%)
Blanc	-1011	6.637	789.4	-701.8	-
TCAI					
5×10^{-4}	-993	4.8305	676.3	-614.8	27.22
10^{-3}	-981	2.897	633.4	-502.7	56.35
2×10^{-3}	-969	0.8453	600	-389.7	87.26
5×10^{-3}	-961	0.1795	511.9	-306.7	97.29
7×10^{-3}	-954	0.2084	495.3	-434.4	96.86

Les valeurs des pentes de Tafel sont modifiées en présence de TCAI. Ceci peut être interprété par le fait que les réactions anodique et cathodique sont affectées.

L'étude électrochimique par les courbes de polarisation nous a permis de confirmer le résultat obtenu par la méthode de la perte de poids concernant l'efficacité de TCAI comme inhibiteur de la corrosion du zinc en milieu H_3PO_4 1M.

IV.3.4. La spectroscopie d'impédance électrochimique

L'acquisition des diagrammes d'impédance électrochimique au potentiel de corrosion et pour différentes concentrations en TCAI, a pour but de compléter la compréhension des mécanismes intervenant dans l'inhibition de la corrosion du zinc en milieu H_3PO_4 1M.

La figure IV.16 représente les diagrammes de Nyquist du zinc immergé dans H_3PO_4 1M sans et avec addition de différentes concentrations de TCAI.

Le diagramme de Nyquist tracé pour le zinc en contact avec H_3PO_4 1M, présente une boucle capacitive dans le domaine des hautes fréquences, et une boucle inductive dans le domaine des basses fréquences. Pour de faibles concentrations en TCAI, on remarque la présence de deux boucles capacitives suivies d'une boucle inductive. La première boucle capacitive apparaît dans le domaine des hautes fréquences, et pour laquelle seulement les derniers points sont enregistrés. Cette dernière reflète la conduction ionique du film formé sur la surface du zinc. La deuxième boucle capacitive apparaît pour des fréquences inférieures à 30 kHz, cette dernière est relative au processus de transfert de charges.

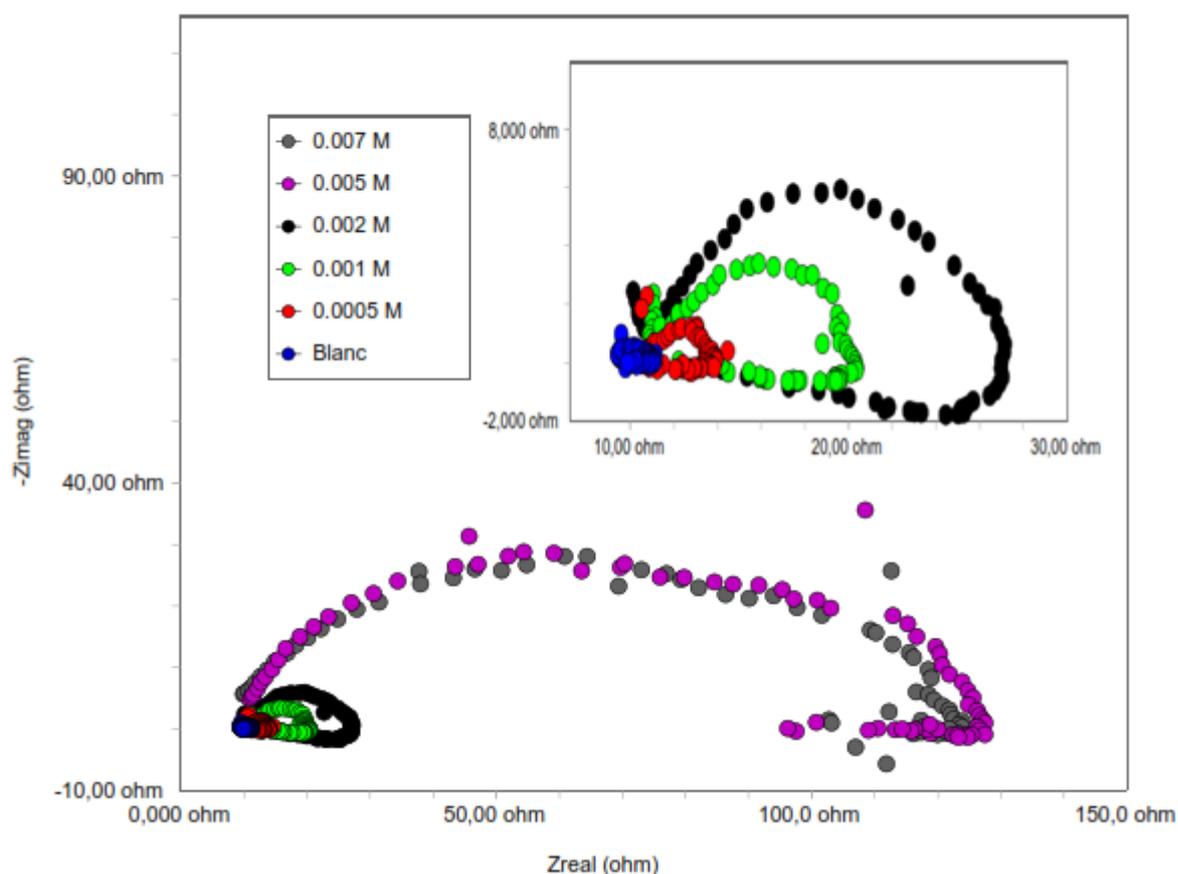


Figure IV.16. Diagrammes de Nyquist du zinc dans H_3PO_4 1M à 25 °C, sans et avec addition de différentes concentrations de TCAI

Lorsque la concentration en inhibiteur est supérieure à $2 \times 10^{-3} M$, seulement deux boucles apparaissent. Une boucle capacitive liée au phénomène de transfert de charge, suivie d'une boucle inductive.

La présence d'une boucle inductive, est généralement attribuée à la relaxation des espèces adsorbées à la surface du métal.

En augmentant la concentration de l'inhibiteur, on remarque un accroissement de la taille de la boucle capacitive. Ce résultat traduit l'influence de l'inhibiteur sur le processus de transfert de charge à l'interface zinc/ milieu corrosif. La forme aplatie des boucles capacitatives, et le déphasage par rapport à l'axe des réels montre que la surface du métal n'est pas homogène [POP 2003].

Les valeurs de la résistance de transfert de charge, de la capacité de la double couche, et de l'efficacité inhibitrice obtenues par spectroscopie d'impédance électrochimique sont regroupées dans **le tableau IV.8**.

L'accroissement de la concentration de TCAI, se traduit par l'augmentation de la résistance de transfert de charge (R_T) et la diminution de la capacité de la double couche (C_{dl}). Ceci est le résultat de la formation d'un film protecteur sur la surface du métal.

L'efficacité inhibitrice de TCAI s'améliore avec l'augmentation de sa concentration, pour atteindre un maximum de 98,58 à 5×10^{-3} M.

Tableau IV.8. Paramètres électrochimiques et efficacités inhibitrices de la corrosion du zinc dans H_3PO_4 1M sans et avec addition de différentes concentrations de TCAI à 25 °C, déterminés à partir des diagrammes de Nyquist

Concentration (M)	R_T ($\Omega.cm^2$)	C_{dl} ($\mu F.cm^{-2}$)	E (%)
Blanc	1.66	482.76	-
TCAI			
5×10^{-4}	3.63	138.97	54.27
10^{-3}	9.29	86.26	82.13
2×10^{-3}	16.09	49.81	89.68
5×10^{-3}	116.6	2.7	98.58
7×10^{-3}	114.02	2.2	98.54

L'étude de l'inhibition de la corrosion du zinc par le TCAI à été réalisée en utilisant la gravimétrie, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Une comparaison entre les résultats obtenus par les trois méthodes est représentée sur **la figure IV.17**.

Les valeurs de l'efficacité inhibitrice obtenues avec les différentes méthodes sont en accord, et varient de la même façon en fonction de la concentration de l'inhibiteur. Cependant, en présence de faibles concentrations de TCAI, l'écart entre les valeurs de l'efficacité inhibitrice déterminées par les trois méthodes est visible.

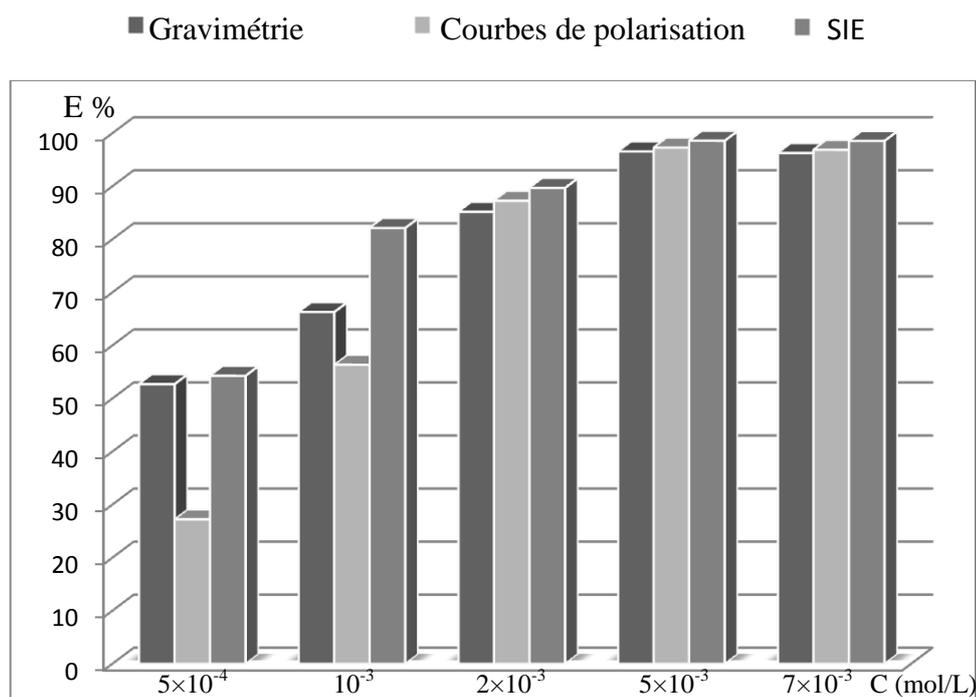


Figure IV.17. Variation de l'efficacité inhibitrice du TCAI en fonction de sa concentration, dans H_3PO_4 1M

IV.3.5. Effet de la température

Une étude gravimétrique dans le domaine de température 25-65 °C a été réalisée sur des échantillons de zinc dans le milieu H_3PO_4 1M sans et avec addition de TCAI à $10^{-3}M$.

Les valeurs de la vitesse de corrosion (W) et du pourcentage de l'efficacité inhibitrice (E%) sont représentées dans le tableau IV.9.

Tableau IV.9. Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices de la corrosion du zinc en absence et en présence de TCAI à $10^{-3}M$ pour différentes températures

T (°C)	W^0 (mg.cm ⁻¹ .h ⁻¹)	W (mg.cm ⁻¹ .h ⁻¹)	E (%)
25	33.4	11.28	66.23
35	67.05	24.3	63.76
45	98.65	44.63	54.76
55	154.6	78.15	49.45
65	207.6	135.8	34.59

En analysant les résultats du *tableau IV.9*, on constate que l'élévation de la température a pour conséquence l'accroissement de la vitesse de corrosion du zinc en présence ou en absence de TCAI, et l'affaiblissement de l'efficacité inhibitrice. Ceci peut être expliqué par le fait que la vitesse de formation du film protecteur est moins rapide que celle de sa détérioration.

On remarque également que pour chaque température, la présence de la molécule étudiée dans le milieu corrosif conduit à une inhibition de la corrosion du zinc.

Les droites d'Arrhenius en présence et en absence de TCAI, sont représentées sur *la figure IV.18*, et les valeurs de l'énergies d'activation sont données dans *le tableau IV.10*.

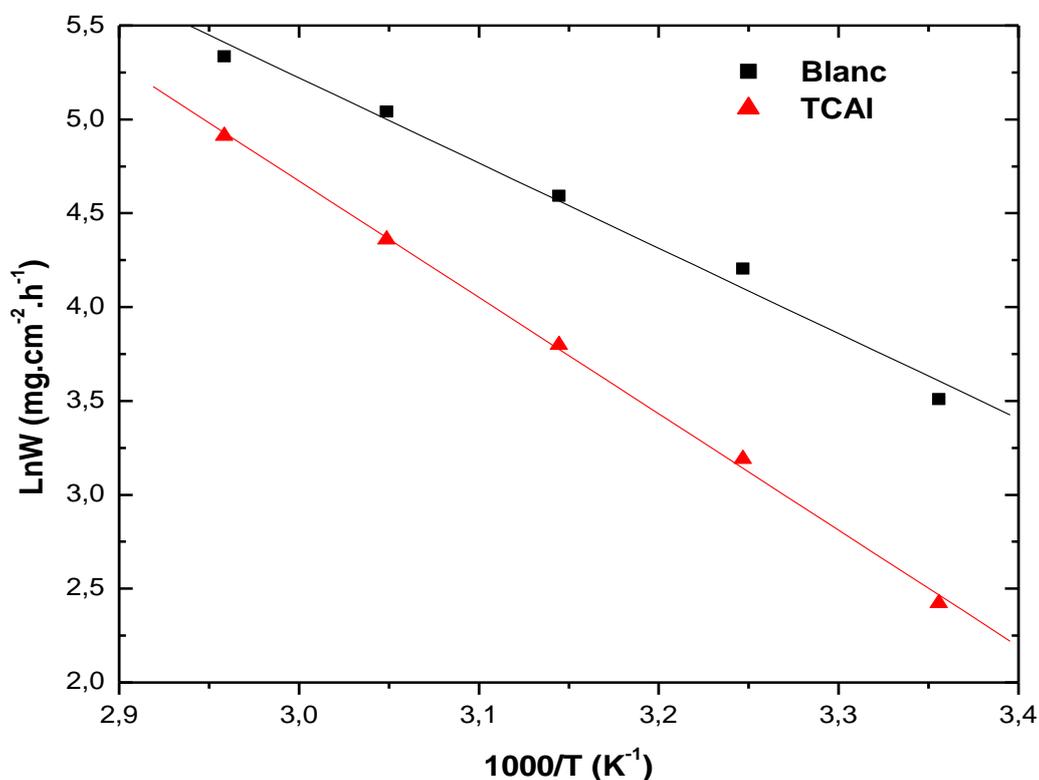


Figure IV.18. Droites d'Arrhenius pour le zinc dans H_3PO_4 1M avec et sans addition de TCAI à 10^{-3} M

La figure IV.19 montre une représentation graphique de la variation de $\ln(W/T)$ en fonction de l'inverse de la température, en présence et en absence de TCAI. Les valeurs de l'enthalpie et de l'entropie calculées à partir des droites obtenues sont regroupées dans *le tableau IV.10*.

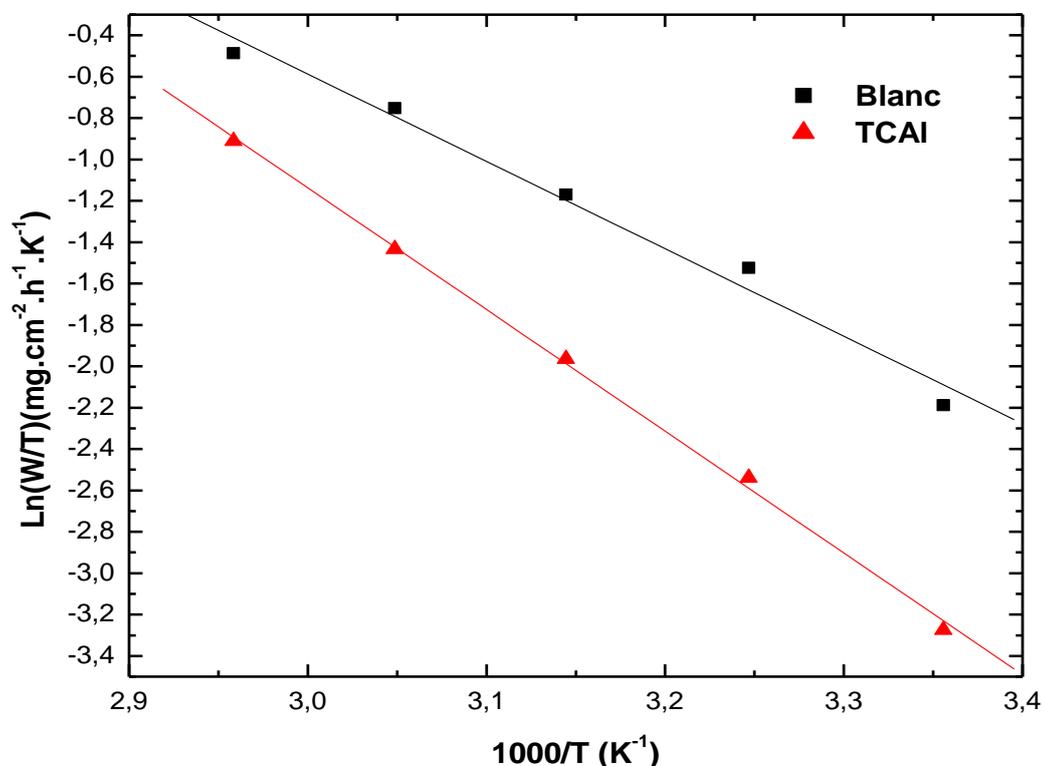


Figure IV.19. Variation de $\ln W/T$ en fonction de l'inverse de la température pour le zinc dans H_3PO_4 1M avec et sans addition de TCAI à 10^{-3} M

En comparant les énergies d'activation, on remarque que la valeur obtenue en présence de TCAI est supérieure à celle en son absence. D'après ces valeurs, on constate que les liaisons formées lors de l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface du zinc sont de nature électrostatique [RAD 1965].

Les valeurs calculées de l'enthalpie d'activation sont positives traduisant la nature endothermique du processus de corrosion. Une augmentation de l'enthalpie d'activation en présence de TCAI, reflète l'inhibition de la corrosion du métal.

Concernant l'entropie d'activation, les valeurs obtenues montrent qu'il y a une diminution du désordre résultant de la transformation des réactifs en complexe [BEN 2007, MAR 2002, ABD 1999] lors de l'adsorption du composé sur la surface du zinc.

Tableau IV.10. Paramètres d'activation pour le zinc en milieu H_3PO_4 1M sans et avec addition de TCAI à $10^{-3}M$

	E_a (kJ/mol)	ΔH_a^0 (kJ/mol)	ΔS_a^0 (J/mol.K)
H_3PO_4 1 M	37.76	35.13	- 97.05
TCAI $10^{-3} M$	51.55	48.91	- 60.26

IV.3.6. L' isotherme d'adsorption

Les résultats obtenus par la méthode gravimétrique avec différentes concentrations de TCAI, ont été utilisés afin de trouver laquelle parmi les isothermes de Langmuir, Temkin et Frumkin, décrit l'adsorption de TCAI.

Les représentations graphiques des isothermes d'adsorption (*figures IV.20, IV.21 et IV.22*) sont sous forme de droites. Le choix de l'isotherme convenable est basé sur la valeur du coefficient de corrélation linéaire.

Le tableau IV.11 regroupe les valeurs du coefficient de corrélation linéaire pour les isothermes d'adsorption de TCAI .

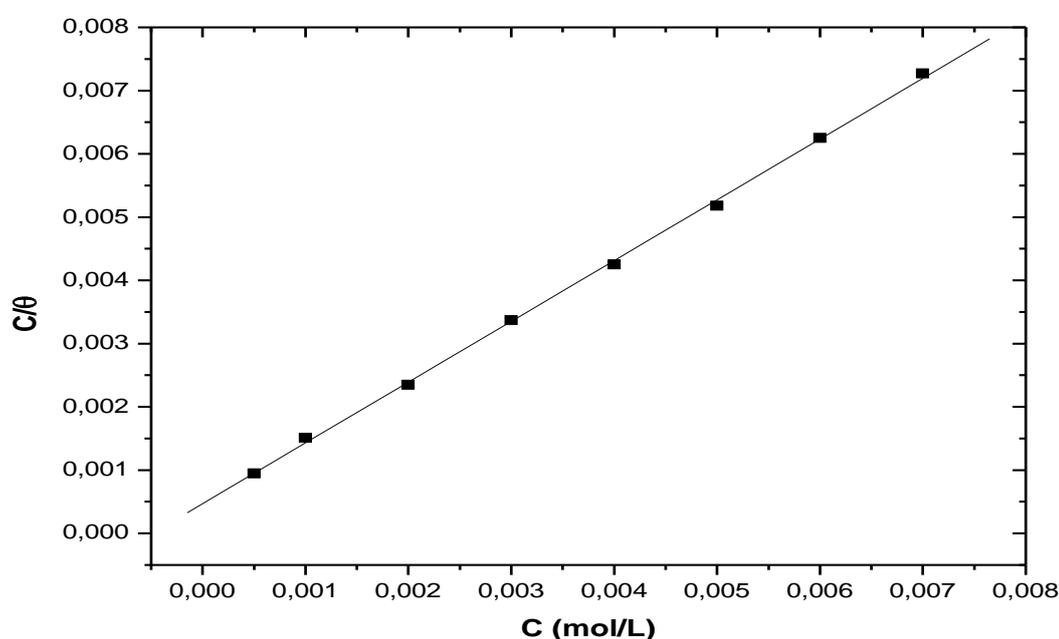


Figure IV.20. Isotherme d'adsorption de Langmuir du zinc dans H_3PO_4 1M en présence de TCAI à 25 °C

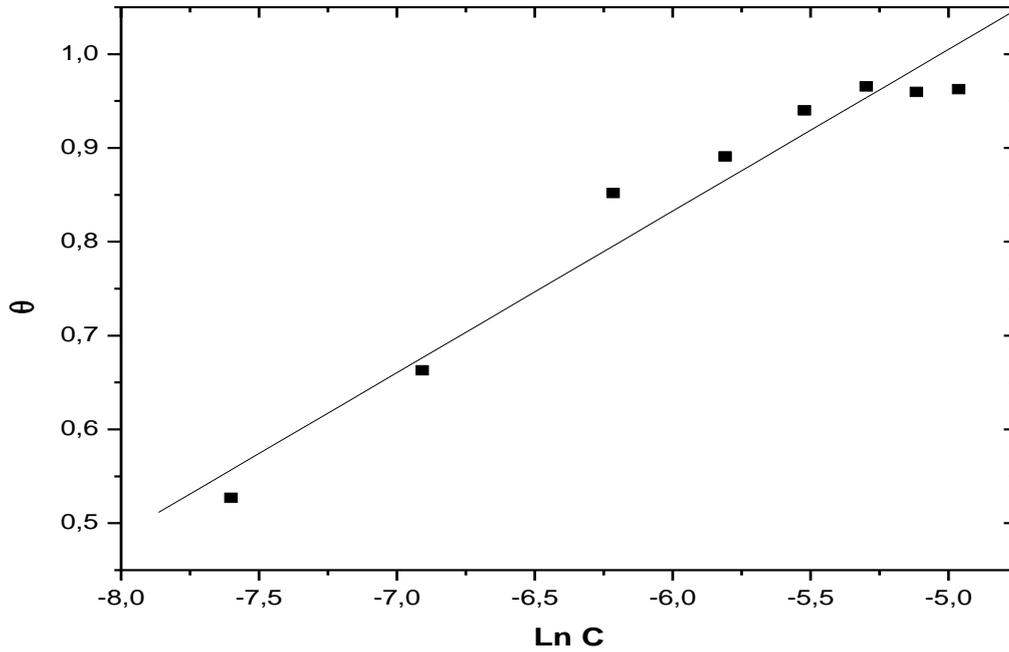


Figure IV.21. Isotherme d'adsorption de Temkin du zinc dans H_3PO_4 1M en présence de TCAI à 25 °C

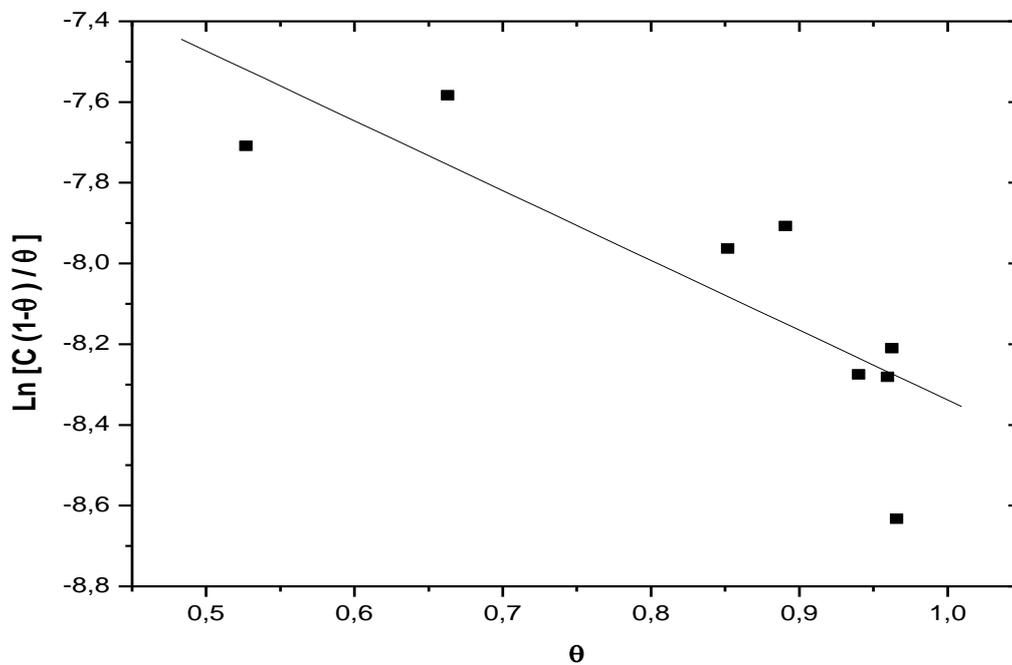


Figure IV.22. Isotherme d'adsorption de Frumkin du zinc dans H_3PO_4 1M en présence de TCAI à 25 °C

Le tableau IV.11 montre que parmi les valeurs du coefficient de corrélation, celle obtenue pour l'isotherme de Langmuir est la plus proche de 1 (0,99959). Ceci indique que l'adsorption de TCAI sur la surface du zinc en milieu H_3PO_4 1M obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. On constate que l'inhibition de la corrosion est due à la formation d'une mono couche à la surface métallique, limitant l'accès de l'électrolyte.

Tableau IV.11. Les valeurs du coefficient de corrélation linéaire pour les isothermes d'adsorption du TCAI

	Langmuir	Temkin	Frumkin
R²	0,99959	0,95364	0,67518

La valeur calculée de ΔG_{ads}^0 ($-28.94 \text{ kJ.mol}^{-1}$) reflète la spontanéité du processus de physisorption de TCAI sur la surface du zinc [HER 2007, OUC 2005].

IV.3.7. Analyse de la surface

Nous avons effectué des analyses de la surface du zinc avant et après immersion dans H_3PO_4 1M sans et avec addition de $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ de TCAI, en utilisant la microscopie électronique à balayage (MEB). Les images obtenues sont représentées sur *la figure IV.23*. En comparant les images (**b**, **b'**) et (**c**, **c'**), on constate que le zinc n'a subi aucune attaque en présence de TCAI. L'état de surface du zinc avant (images **a**, **a'**) et après immersion dans le milieu corrosif contenant du TCAI (images **c**, **c'**) est presque identique. Les rayures résultant du polissage mécanique de la surface sont toujours présents. L'examen de l'image (**c'**) montre clairement la présence d'un film protecteur sur la surface du zinc. Ceci confirme que l'inhibition de la corrosion du zinc est due à la formation d'un film adhérent et stable sur la surface du métal, lui conférant une protection contre l'agressivité de l'acide.

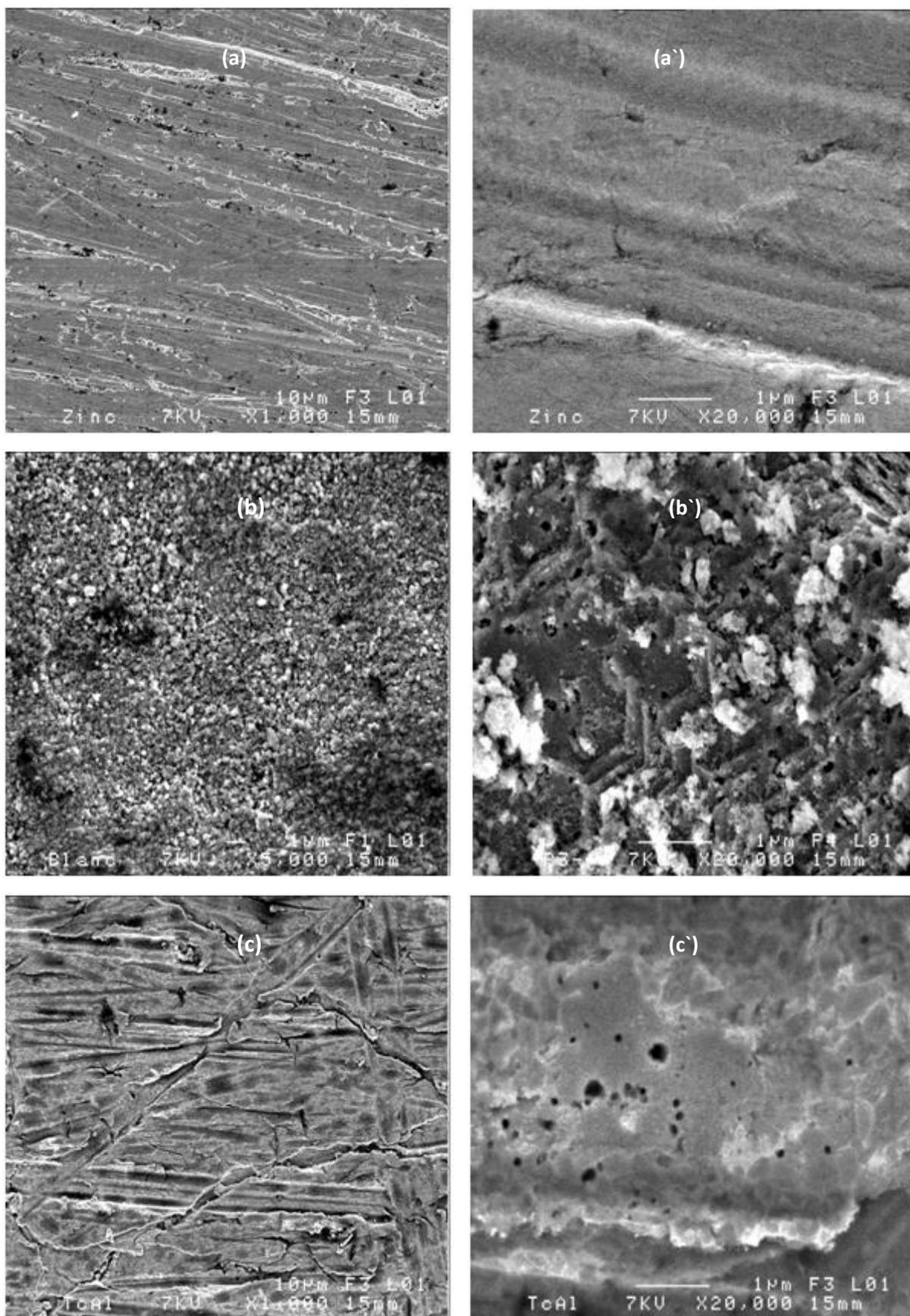


Figure IV.23. Images MEB de la surface du zinc avant (a, a') et après 1h d'immersion dans H₃PO₄ 1M sans (b, b') et avec addition de 5×10⁻³ M de TCAl (c, c') à 25 °C

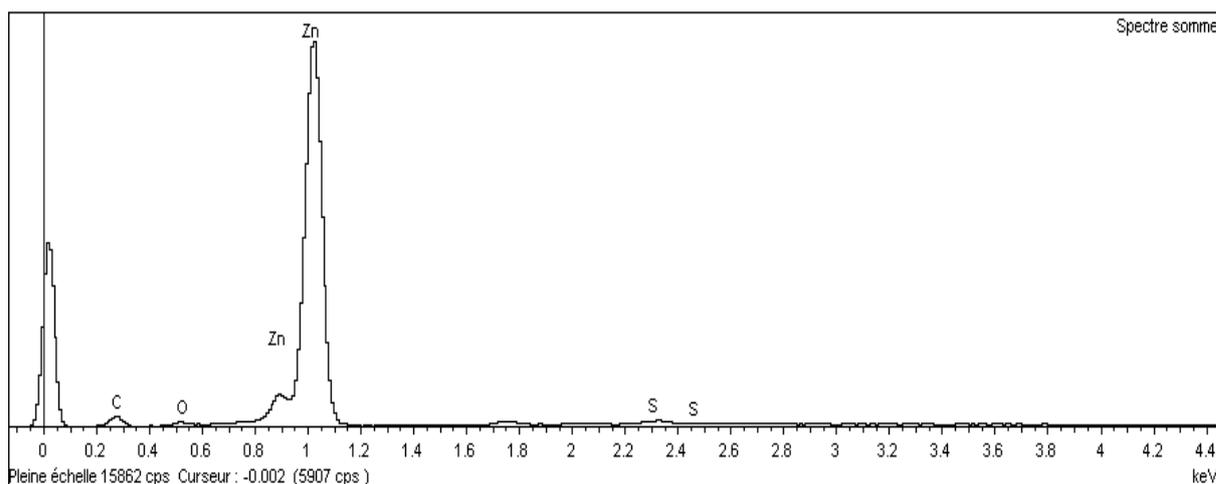


Figure IV.24. Spectre EDS de la surface du zinc après 1h d'immersion dans H_3PO_4 1M contenant $5 \times 10^{-3} M$ de TCAI à $25^\circ C$

Afin de connaître la nature du film formé sur la surface du zinc après 1h d'immersion dans H_3PO_4 1M, en présence de $5 \times 10^{-3} M$ de TCAI, une analyse élémentaire a été réalisée en utilisant un système d'analyse dispersive en énergie. Le spectre EDS représenté sur **la figure IV.24** montre la présence du carbone, de l'oxygène et du soufre sur la surface du zinc. On constate que le film formé sur la surface du métal résulte de l'adsorption de l'inhibiteur.

IV.4. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié l'efficacité d'une série de thiophènes comme inhibiteurs de la corrosion du zinc dans le milieu H_3PO_4 1M.

Les résultats obtenus ont montré que parmi les composés testés, seulement l'AcT et le TCAI ont montré un caractère inhibiteur satisfaisant, et que le meilleur taux d'inhibition est obtenu avec le TCAI.

L'étude a révélé que la quantité du zinc dissoute en présence des deux inhibiteurs augmente avec la température et la durée d'immersion, et diminue avec la concentration du composé.

Les tests électrochimiques ont prouvé que l'AcT et le TCAI sont des inhibiteurs mixtes, et que l'inhibition de la corrosion est liée au processus de transfert de charge.

D'après les données thermodynamiques, nous avons constaté que l'inhibition de la corrosion du zinc par ces deux composés est le résultat de leur physisorption sur la surface du zinc. Ces molécules s'adsorbent sur la surface métallique en formant une mono couche, obéissant à l'isotherme de Langmuir.

Les observations réalisées par microscopie électronique à balayage ont montré qu'en présence de l'AcT, la surface est partiellement attaquée, alors que le TCAI, couvre toute la surface et l'isole totalement du milieu agressif.

Conclusion générale

L'objectif de ce travail est de trouver des composés organiques capables d'inhiber la corrosion du zinc en milieu acide. Notre choix s'est porté sur les thiophènes en se basant sur les résultats encourageants obtenus avec quelques dérivés du thiophène dans le domaine de l'inhibition de la corrosion des métaux.

Dans un premier temps nous avons étudié le comportement du zinc en milieu acide, en utilisant la gravimétrie et le suivi du potentiel libre. Les résultats ont montré que le zinc est un métal très sensible à la corrosion par les acides, et que la quantité du métal dissoute est proportionnelle à : la nature et la concentration de l'acide, la durée d'immersion et la température du milieu. Les tests réalisés en présence des ions nitrates, ont montré que ces derniers jouent le rôle d'accélérateurs de la corrosion du zinc en milieu H_3PO_4 1M, et que pour des concentrations supérieures à $4 \times 10^{-2}\text{M}$, la quantité du zinc dissoute devient moins importante, avec la formation d'une couche passivante.

Les ions phosphates et chromates ont révélé un effet inhibiteur de la corrosion du zinc en milieu H_3PO_4 1M. Une inhibition presque totale est atteinte à partir d'une concentration égale à $2 \times 10^{-2}\text{M}$ en ions chromates. L'analyse de la surface des échantillons exposés au milieu corrosif en présence de chacun des deux ions, a confirmé la formation d'une couche protectrice sur la surface du zinc.

La deuxième partie de ce travail a été consacrée à l'évaluation du pouvoir inhibiteur d'une série de thiophènes sur la corrosion du zinc en milieu H_3PO_4 1M, en utilisant la gravimétrie, le suivi du potentiel en circuit ouvert, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique. L'analyse de la surface des échantillons a été

effectuée par microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à un système d'analyse dispersive en énergie (EDS).

D'après les résultats trouvés, seulement l'AcT et le TCAI possèdent un caractère inhibiteur satisfaisant. L'évaluation du pouvoir inhibiteur a révélé que le TCAI est l'inhibiteur le plus efficace. Les tests gravimétriques et électrochimiques ont prouvé que l'efficacité inhibitrice de ces deux composés augmente en fonction de la concentration.

Les courbes de polarisation ont montré une diminution de la densité des courants anodique et cathodique en fonction de la concentration, révélant que ces molécules sont des inhibiteurs mixtes. Les diagrammes d'impédance ont montré que l'inhibition de la corrosion est liée au processus de transfert de charge.

Les essais concernant l'effet de la température sur le pouvoir inhibiteur de l'AcT et du TCAI, ont été menés dans l'intervalle 25-65 °C. Les résultats ont montré que l'augmentation de la température induit une diminution de l'efficacité inhibitrice des deux composés pour une concentration de 10^{-3} M. Les paramètres thermodynamiques nous ont permis de mettre en évidence la physisorption des molécules étudiées sur la surface du zinc. La diminution de l'efficacité inhibitrice avec la température suggère également la physisorption des molécules testées.

Le tracé des différentes isothermes (Langmuir, Temkin et Frumkin) a montré que l'adsorption de l'AcT et du TCAI obéit à l'isotherme de Langmuir. Ce modèle suppose que l'inhibition de la corrosion est due à la formation d'une mono couche à la surface métallique, limitant l'accès de l'électrolyte, et que les interactions entre les particules adsorbées sont négligeables. La microscopie électronique à balayage a montré que le TCAI couvre toute la surface du zinc, alors qu'en présence de l'AcT, la surface est partiellement attaquée.

Nous pouvons envisager quelques perspectives pour la poursuite de ce travail :

- La synthèse de nouveaux dérivés du thiophène.
- L'évaluation de l'efficacité de ces composés comme inhibiteurs de la corrosion des métaux dans différents milieux.
- L'utilisation des ressources de la chimie quantique pour établir des corrélations entre la structure moléculaire et l'activité inhibitrice des thiophènes étudiés.

Références bibliographiques

[A]

[ABD 1999] [S. S. Abd El-Rehim, M. A. M. Ibrahim and K. F. Khaled, *Journal of Applied Electrochemistry*, 29 (1999) 593-599.]

[ABD 2001] [S.S. Abd El-Rehim, H.H. Hassan, M.A. Amin, *Materials Chemistry and Physics*, 70 (2001) 64-72.]

[ABD 2004] [M. Abdallah, *Corrosion Science*, 46 (2004) 1981-1996.]

[ABD 2008] [S. S. Abdel Rehim, O. A. Hazzazi, M. A. Amin and K. F. Khaled, *Corrosion Science*, 50 (2008) 2258-2271.]

[ABD 2012] [M. Abdallah, I. Zaafarany, A. S. Fouda, D. Abd El-Kader, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 21 (2012) 995-1002.]

[AGA 2000] [American Galvanizers Association, Hot-Dip Galvanizing for Corrosion Protection of steel Products, (2000).]

[AZI 1965] [K. Aziz and A. M. SHAIVIS EL DIN, *Corrosion Science*, 5 (1965) 489-501.]

[B]

[BAR 1988] [O.E. Barcia, O.R. Mattos, *Proc. SIBEE, Brazil*, (1988).]

[BEN 2006] [M. Benabdellah, A. Aouniti, A. Dafali, B. Hammouti, M. Benkaddour, A. Yahyi, A. Ettouhami, *Applied Surface Science*, 252 (2006) 8341-8347.]

[BEN 2007] [M. Benabdellah, A. Ousslim, B. Hammouti, A. Elidrissi, A. Aouniti, A. Dafali, K. Bekkouch and M. Benkaddour, *Journal of Applied Electrochemistry*, 37 (2007) 819-826.]

[BEN 2011] [M. Benabdellah, A. Yahyi, A. Dafali, A. Aouniti, B. Hammouti, A. Ettouhami, *Arabian Journal of Chemistry*, 4 (2011) 243–247.]

[BER 1969] [J. Bernard, A. Michel, J. Philibert et J. Talbot. *Métallurgie générale*, édition MASSON (1969).]

[BOM 2005] [Pascale Bommersbach, thèse de doctorat "*Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques*", Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (2005).]

[BOU 2004] [M. Bouklah, B. Hammouti, A. Aouniti, T. Benhadda, *Progress in Organic Coatings*, 49 (2004) 225–228.]

[BOU 2005] [M. Bouklah, B. Hammouti, M. Benkaddour and T. Benhadda, *Journal of Applied Electrochemistry*, 35 (2005) 1095–1101.]

[BOU 2006] [M. Bouklah and B. Hammouti, *Portugaliae Electrochimica Acta*, 24 (2006) 457-468.]

[BRA 1965] [Gérard Branger, Jean Talbot, *Corrosion*, Encyclopedia Universalis, Paris, 4 (1965) 1048-1052.]

[BRA 1992] [S. Bradford, *Corrosion and Protection*, Van Nostrand Reinhold, New York (1992).]

[C]

[CRO 1983] [A. Cros et G. Arribet, *Initiation à la chimie moderne*, Belin, Paris (1983) 59-70.]

[E]

[ELE 2005] [A. Y. El-Etre, M. Abdallah and Z. E. El-Tantawy, *Corrosion Science*, 47 (2005) 385-395.]

[F]

[FER 2004] [E. S. Ferreira, C. Giancomelli, F. C. Giacomelli and A. Spinelli, *Mater Chem Phys.*, 83 (2004) 129-134.]

[FIA 1990] [Christian Fiaud. Inhibiteur de corrosion. Techniques de l'ingénieur, traité métallurgie. (1990), vol. MB3, n°M160, pp. M160.1-M160.16.]

[FIA 2002] [C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pébère, Corrosion et anticorrosion, **chapitre 13**. Lavoisier, Paris, (2002).]

[FOA 2005] [E.E. Foad El-Sherbini, S.M. Abdel Wahaab, M. Deyab, *Materials Chemistry and Physics* 89 (2005) 183–191.]

[FOU 1986] [A. S. Fouda, H. M. Abu-Elnader and M. S. Soliman, *Bull. Korean Chem. Soc.* 7 (1986) 97-99.]

[FOU 2010] [A.S. Fouda, M. Abdallah & S.T.Atwa, M.M.Salem, *Modern Applied Science*, 4 (2010) No. 12.]

[FOU 2010-a] [A. S. Fouda, G. Y. Elewady, M. G. Salama, *Zaštita Materijala*, 51 (2010) 133-141.]

[FOU 2011] [A. S. Fouda, H. A. A. Wahed, *Arabian Journal of Chemistry*, (2011).]

[G]

[GAB 1991] [C. Gabrielli, *Spectra 2000*, 19 (1991) 24–34.]

[GAL 2005] [A. Galal, N.F. Atta, M.H.S. Al-Hassan, *Materials Chemistry and Physics*, 89 (2005) 28–37.]

[GAL 2005-a] [A. Galal, N.F. Atta, M.H.S. Al-Hassan, *Materials Chemistry and Physics*, 89 (2005) 38–48.]

[H]

[HAM 1973] [E. Hamer Norman, *Corrosion*, NACE, (1973) 28-41.]

[HEL 2008] [N. H. Helal, M. M. El-Rabiee, G. M. Abd El-Hafez and W. A. Badawy, *Journal of Alloys and Compounds*, 456(2008) 372-378.]

[HER 2007] [L. Herrag, B. Hammouti, A. Aouniti, S. El Kadiri and R. Touzani, *Acta Chimica Slovenica*, 54(2007) 419-423.]

[HUA 2006] [W. Huang and J. Zhao, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 278 (2006), 278, 246-251.]

[L]

[LAM 1994] [J.J. Lamoureux, *Précis de Corrosion*, MASSON, (1994).]

[LAN 1993] [D. Landolt, *Corrosion et Chimie de Surface des Métaux*, 1st Edn, Alden Press, Oxford, (1993) 488.]

[LAN 1997] [D. Landolt. *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*. Presses polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, Vol. 12 (1997).]

[LEB 2007] [M. Lebrin, M. Lagrenée, M. Traisnel, L. Gengembre, H. Vezin and F. Bentiss, *Applied Surface Science*, 253 (2007) 9267.]

[LI 2008] [W. Li, Q. He, S. Zhang, C. Pei and B. Hou, *Journal of Applied Electrochemistry*, 38 (2008) 289-295.]

[M]

[MAR 2002] [S. Martinez, I. Stern, *Applied Surface Science*, 199 (2002) 83-89.]

[MOR 1999] [M. S. Morad, *Journal of Applied Electrochemistry*, 29 (1999) 619-626.]

[N]

[NGC 1965] [Nace Glossary of Corrosion Terms. *Materials Protection*, 4 (1965) 79.]

[NOR 2004] [Bernard Normand, Nadine Pébère, Caroline Richard, Martine Wery, *Prévention et lutte contre la corrosion: une approche scientifique et technique*, Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, (2004) 132.]

[O]

[ORU 2004] [K. Orubite- Okorosaye, N. C. Oforika, *Journal of Applied Sciences and Environmental Management*, 8 (2004) 57 – 61.]

[OUC 2005] [A. Ouchrif, M. Zegmout, B. Hammouti, S. El-Kadiri and A. Ramdani, *Applied Surface Science*, 252 (2005) 339-344.]

[P]

[PER 1999] [Robert Perin, Jean Pierre CCHARFF, *Chimie industrielle*, 2^{ème} édition, (1999) 240-241.]

[PET 1979] [D. Petrokino, *Matériaux à l'état d'anode ou de cathode pendant tout l'emploi*, *Techniques de l'ingénieur*, (1979) M156-8.]

[POP 2003] [A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, M. Christov, *Corrosion Science*, 45 (2003) 33-58.]

[POU 1963] [Marcel Pourbaix, Atlas d'équilibres électrochimiques, Paris, (1963) 407-413.]

[R]

[RAD 1990] [O. Radovico, Proc. 7th th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, (1990) 330.]

[S]

[SIN 1996] [M. M. Singh, A. Gupta, *Bulletin of Electrochemistry*, 12 (1996) 511.]

[STU 1994] [E. Stupnisek-Lisac, S. Podbrscek and T. Soric, *Journal of Applied Electrochemistry*, 24 (1994) 779-784.]

[SUT 1998] [B. Sutter, Les conférences du CETIM corrosion et anticorrosion, (1998).]

[SZK 1973] [Z. Szklarska-Smialowska and M. Kaminski, *Corrosion Science*, 13 (1973) 1-10.]

[T]

[TAL 2005] [J.D. Talati, M.N. Desai, N.K. Shah, *Materials Chemistry and Physics* 93 (2005) 54-64.]

[TRA 1970] [G. TrabANELLI, V. Carassiti, *Corrosion Science and Technology*, Plenum Press, New York (1970).]

[TSU 1978] [T. Tsuru, S. Haruyama, B. Gijustu, *Journal of the Japan Society of Corrosion Engineering*, 27, 573 (1978).]

[V]

[VAR 2002] [Christian Vargel, *Corrosion de l'aluminium*, 2d. Dunod, Paris, (2002).]

[VAS 2010-a] [R. T. Vashi and Diksha Naik, *E-Journal of Chemistry* 7 (2010) S1-S6.]

[VAS 2011] [R. T. Vashi and Diksha Naik, *International Journal of ChemTech Research*, 3 (2011) 864-869.]

[W]

[WAH 2002] [M. H. Wahdan, A. A. Hermas and M. S. Morad, *Materials Chemistry and Physics*, 76 (2002) 111-118.]

[WAL 1948] [H. E. Waldrip, *Corrosion*, 4 (1948) 611-618.]

[WAN 2002] [Lin Wang, Hui-chun Luo, Jian-x in Pu, *Journal of Yunnan University*, 24 (2002) 53-55.]

[WAN 2003] [Lin Wang, Jian-Xin Pu, Hui-Chun Luo, *Corrosion Science*, 45 (2003) 677-683.]

Liste des figures

<i>Figure I.1. Diagramme d'équilibres tension-pH du système zinc-eau, à 25 °C</i>	7
<i>Figure I.2. Composés utilisés comme inhibiteurs de la corrosion en milieu acide</i>	20
<i>Figure II.1. Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel</i>	26
<i>Figure II.2. Système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale</i>	28
<i>Figure II.3. Diagramme de Nyquist correspondant à une interface électrode/solution</i>	29
<i>Figure II.4. Diagramme de Bode correspondant à une interface électrode/solution</i>	30
<i>Figure III.1. Variation de la perte de poids en fonction de la nature de l'acide</i>	35
<i>Figure III.2. Variation de la perte de poids du zinc en fonction de la concentration de l'acide phosphorique</i>	36
<i>Figure III.3. Variation de la perte de poids du zinc en milieu H_3PO_4 en fonction du temps d'immersion à 25 °C</i>	37
<i>Figure III.4. Variation de la perte de poids du zinc en milieu H_3PO_4 1M en fonction de la température</i>	38
<i>Figure III.5. Variation de la perte de poids du zinc en fonction de la concentration en ions nitrates à 25 °C</i>	39
<i>Figure III.6. Suivi du potentiel en circuit ouvert du zinc en milieu H_3PO_4 1M en présence et en absence des ions nitrates à 25 °C</i>	40

<i>Figure III.7. Images MEB de la surface du zinc après 1h d'immersion dans H_3PO_4 1M en présence de $1,5 \times 10^{-1} M$ en ions nitrates</i>	41
<i>Figure III.8. Variation de la perte de poids du zinc en fonction de la concentration en ions phosphates à 25 °C</i>	42
<i>Figure III.9. Variation du taux d'inhibition de la corrosion du zinc en fonction de la concentration en ions phosphates à 25 °C</i>	43
<i>Figure III.10. Suivi du potentiel en circuit ouvert du zinc en milieu H_3PO_4 1M en présence et en absence des ions phosphates à 25 °C</i>	44
<i>Figure III.11. Images MEB de la surface du zinc après 1h d'immersion dans H_3PO_4 1M en présence de $1,5 \times 10^{-1} M$ en ions phosphates</i>	45
<i>Figure III.12. Variation de la perte de poids du zinc en fonction de la concentration en ions chromates à 25 °C</i>	46
<i>Figure III.13. Variation du taux d'inhibition de la corrosion du zinc en fonction de la concentration en ions chromates à 25 °C</i>	47
<i>Figure III.14. Suivi du potentiel en circuit ouvert du zinc en milieu H_3PO_4 1M en présence et en absence des ions chromates à 25 °C</i>	48
<i>Figure III.15. Images MEB de la surface du zinc après 1h d'immersion dans H_3PO_4 1M en présence de $1,5 \times 10^{-1} M$ en ions chromates</i>	49
<i>Figure IV.1. Variation de la perte de poids du zinc en fonction du temps d'immersion dans H_3PO_4 1M en présence et en absence de l'AcT à 25 °C</i>	55
<i>Figure IV.2. Suivi du potentiel en circuit ouvert du zinc en milieu H_3PO_4 1M en présence et en absence de l'AcT à 25 °C</i>	56
<i>Figure IV.3. Courbes de polarisation du zinc dans H_3PO_4 1M à 25 °C, sans et avec addition de différentes concentrations de l'AcT</i>	57
<i>Figure IV.4. Diagrammes de Nyquist du zinc dans H_3PO_4 1M à 25 °C, sans et avec addition de différentes concentrations de l'AcT</i>	59

<i>Figure IV.5. Variation de l'efficacité inhibitrice de l'AcT en fonction de sa concentration, dans H₃PO₄ 1M</i>	61
<i>Figure IV.6. Droites d'Arrhenius pour le zinc dans H₃PO₄ 1M avec et sans addition de l'AcT à 10⁻³ M</i>	63
<i>Figure IV.7. Variation de Ln W/T en fonction de l'inverse de la température pour le zinc dans H₃PO₄ 1M avec et sans addition de l'AcT à 10⁻³ M</i>	64
<i>Figure IV.8. Isotherme d'adsorption de Langmuir du zinc dans H₃PO₄ 1M en présence de l'AcT à 25 °C</i>	66
<i>Figure IV.9. Isotherme d'adsorption de Temkin du zinc dans H₃PO₄ 1M en présence de l'AcT à 25 °C</i>	67
<i>Figure IV.10. Isotherme d'adsorption de Frumkin du zinc dans H₃PO₄ 1M en présence de l'AcT à 25 °C</i>	67
<i>Figure IV.11. Images MEB de la surface du zinc avant (a, a') et après 1h d'immersion dans H₃PO₄ 1M sans (b, b') et avec addition de 5×10⁻³ M de l'AcT (c, c') à 25 °C</i>	69
<i>Figure IV.12. Spectre EDS de la surface du zinc après 1h d'immersion dans H₃PO₄ 1M contenant 5×10⁻³ M de l'AcT à 25 °C</i>	70
<i>Figure IV.13. Variation de la perte de poids du zinc en fonction du temps d'immersion dans H₃PO₄ 1M en présence et en absence de TCAI à 25 °C</i>	71
<i>Figure IV.14. Suivi du potentiel en circuit ouvert du zinc en milieu H₃PO₄ 1M en présence et en absence de TCAI à 25 °C</i>	72
<i>Figure IV.15. Courbes de polarisation du zinc dans H₃PO₄ 1M à 25 °C, sans et avec addition de différentes concentrations de TCAI</i>	73
<i>Figure IV.16. Diagrammes de Nyquist du zinc dans H₃PO₄ 1M à 25 °C, sans et avec addition de différentes concentrations de TCAI</i>	75
<i>Figure IV.17. Variation de l'efficacité inhibitrice du TCAI en fonction de sa concentration, dans H₃PO₄ 1M</i>	77

- Figure IV.18. Droites d'Arrhenius pour le zinc dans H_3PO_4 1M avec et sans addition de TCAl à 10^{-3} M* 78
- Figure IV.19. Variation de $\ln W/T$ en fonction de l'inverse de la température pour le zinc dans H_3PO_4 1M avec et sans addition de TCAl à 10^{-3} M* 79
- Figure IV.20. Isotherme d'adsorption de Langmuir du zinc dans H_3PO_4 1M en présence de TCAl à 25 °C* 80
- Figure IV.21. Isotherme d'adsorption de Temkin du zinc dans H_3PO_4 1M en présence de TCAl à 25 °C* 81
- Figure IV.22. Isotherme d'adsorption de Frumkin du zinc dans H_3PO_4 1M en présence de TCAl à 25 °C* 81
- Figure IV.23. Images MEB de la surface du zinc avant (a, a') et après 1h d'immersion dans H_3PO_4 1M sans (b, b') et avec adition de 5×10^{-3} M de TCAl (c, c') à 25 °C* 83
- Figure IV.24. Spectre EDS de la surface du zinc après 1h d'immersion dans H_3PO_4 1M contenant 5×10^{-3} M de TCAl à 25 °C* 84

Liste des tableaux

<i>Tableau II.1. Structures des thiophènes testés comme inhibiteurs de la corrosion du zinc en milieu H_3PO_4 1M</i>	22
<i>Tableau IV.1. Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices de la corrosion du zinc en absence et en présence de thiophènes à 25 °C</i>	52
<i>Tableau IV.2. Paramètres électrochimiques et efficacités inhibitrices de la corrosion du zinc dans H_3PO_4 1M sans et avec addition de différentes concentrations de l'AcT à 25 °C, déterminés à partir des courbes de polarisation</i>	58
<i>Tableau IV.3. Paramètres électrochimiques et efficacités inhibitrices de la corrosion du zinc dans H_3PO_4 1M sans et avec addition de différentes concentrations de l'AcT à 25 °C, déterminés à partir des diagrammes de Nyquist</i>	60
<i>Tableau IV.4. Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices de la corrosion du zinc en absence et en présence de l'AcT à $10^{-3}M$ pour différentes températures</i>	62
<i>Tableau IV.5. Paramètres d'activation pour le zinc en milieu H_3PO_4 1M sans et avec addition de l'AcT à $10^{-3}M$</i>	64
<i>Tableau IV.6. Les valeurs du coefficient de corrélation linéaire pour les isothermes d'adsorption de l'AcT</i>	68
<i>Tableau IV.7. Paramètres électrochimiques et efficacités inhibitrices de la corrosion du zinc dans H_3PO_4 1M sans et avec addition de différentes concentrations de TCAI à 25 °C, déterminés à partir des courbes de polarisation</i>	74

Tableau IV.8. Paramètres électrochimiques et efficacités inhibitrices de la corrosion du zinc dans H_3PO_4 1M sans et avec addition de différentes concentrations de TCAI à 25 °C, déterminés à partir des diagrammes de Nyquist 76

Tableau IV.9. Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices de la corrosion du zinc en absence et en présence de TCAI à $10^{-3}M$ pour différentes températures 77

Tableau IV.10. Paramètres d'activation pour le zinc en milieu H_3PO_4 1M sans et avec addition de TCAI à $10^{-3}M$ 80

Tableau IV.11. Les valeurs du coefficient de corrélation linéaire pour les isothermes d'adsorption du TCAI 82

Résumé

Le présent travail est consacré à l'étude de l'effet d'une série de thiophènes sur la corrosion du zinc en milieu H_3PO_4 1M, en utilisant la gravimétrie et les méthodes électrochimiques. Les résultats obtenus ont montré que la vitesse de dissolution du zinc dépend de la structure moléculaire et de la concentration du composé ajouté au milieu corrosif. La comparaison des efficacités inhibitrices montre que le 2-acétylthiophène (AcT) et le 2-thiophène carboxaldéhyde (TCAI) sont les meilleurs inhibiteurs de la série des thiophènes testés. L'efficacité inhibitrice atteint un maximum de 97 % en présence de TCAI pour une concentration de 5×10^{-3} M. L'allure des courbes de polarisation a montré que l'AcT et TCAI sont des inhibiteurs mixtes. Les paramètres thermodynamiques ont indiqué que ces deux composés agissent par physisorption sur la surface du zinc suivant le modèle de Langmuir.

Mots clés : inhibition, corrosion, zinc, acide, thiophène.

Abstract

The present work is devoted to the study of the effect of some thiophene compounds on the corrosion behaviour of zinc in 1M H₃PO₄ by weight loss and electrochemical methods. The results showed that the dissolution rate is dependent on the structure and the concentration of the compound. From comparison of the inhibition efficiencies, it was found that 2-acetylthiophene (AcT) and 2-thiophenecarboxaldehyde (TCAI) are the best inhibitors. The inhibition efficiency reaches a maximum value of 97% in the presence of TCAI at 5×10⁻³M. Polarisation measurements showed that both AcT and TCAI act as mixed type inhibitors. Thermodynamic parameters indicated that the two compounds act by physisorption on zinc surface according to Langmuir isotherm model.

Key words : inhibition, corrosion, zinc, acid, thiophene.

ملخص

يتضمن البحث الحالي دراسة تأثير سلسلة من مركبات الثيوفين على تآكل الزنك في محلول حمض الفوسفوريك 1 مولاري، باستخدام الطرق الوزنية والإلكتروكيميائية. النتائج المحصل عليها أثبتت بأن سرعة تآكل الزنك تتعلق بالصيغة الكيميائية للمركب المضاف وتركيزه.

المقارنة بين فعاليات التثبيط للمركبات المدروسة أثبتت أن 2-أسيثيل ثيوفين AcT و 2-ثيوفين كربوكسالدهيد TCAI هما الأكثر فعالية، حيث بلغت الكفاءة التثبيطية أقصى قيمة لها 97 % في وجود TCAI بتركيز 5×10^{-3} مولاري.

بينت القياسات الكهروكيميائية أن المركبين AcT و TCAI يؤثران على التفاعلات المصعدية والمهبطية في آن واحد. كما أظهرت نتائج الدراسات الترموديناميكية أن آلية عمل هذين المركبين هي الإدمصاص الفيزيائي على سطح معدن الزنك وفقا لقانون لانغموير.

الكلمات المفتاحية : تثبيط، تآكل، زنك، حمض، ثيوفين.
