

Inhibition de la corrosion du fer dans HCl 1 M. Part I. Étude de l'effet inhibiteur du 2-aminothiophénol et du 2-aminophényl disulfure

K. Benckroun,^a F. Dalard,^b J. J. Rameau^b et A. El Ghazali^c

^a École Normale Supérieure de Takaddoum, Rabat, Maroc

^b Laboratoire d'Électrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et des Interfaces (INPG-CNRS UMR 5631), ENSEEG, Domaine Universitaire, BP75, 38402, Saint-Martin d'Hères, France

^c Faculté des Sciences, Université Mohammed V, avenue Ibn Batouta, Rabat, Maroc

Received (in Strasbourg, France) 25th June 2001, Accepted 26th September 2001

First published as an Advance Article on the web 8th January 2002

L'action inhibitrice du 2-aminothiophénol (ATP) et du 2-aminophényl disulfure (APDS) sur la corrosion du fer dans HCl 1 M est étudiée par détermination de perte de masse et par analyse des courbes de polarisation potentiodynamique. Ces deux composés (ATP, APDS) réduisent la vitesse de corrosion du fer; cependant, l'APDS présente le meilleur pouvoir inhibiteur. L'effet de la concentration en inhibiteur (ATP, APDS), du temps d'immersion de l'électrode et de la température sur la vitesse de corrosion du fer sont étudiés. L'analyse des courbes de polarisation révèle que ces composés limitent la réaction de dégagement du dihydrogène sur le fer à des potentiels très cathodiques (< -0.60 V vs. ECS). La cinétique de la réaction de dissolution du fer est également diminuée plus en présence d'APDS qu'en présence de l'ATP. Néanmoins, le mécanisme des deux réactions ne semble pas être modifié.

Inhibition of iron corrosion in 1 M HCl. Part I. Study of the inhibiting effect of 2-aminothiophenol and of 2-aminophenyl disulfide. The inhibitive action of 2-aminothiophenol (ATP) and 2-aminophenyl disulfide (APDS) on iron corrosion in a 1 M HCl medium was studied by using weight loss determinations and potentiodynamic polarisation curves. Both compounds reduce the iron corrosion rate. APDS presents, however a better inhibitive power. Effect of temperature, inhibitor concentration and electrode immersion time on ATP and APDS behaviour were studied. At very cathodic potential values (less than -0.60 V), polarisation curves show that the two compounds lower hydrogen evolution on iron. ATP and APDS can also reduce the dissolution rate of iron. This effect is more pronounced with APDS. Nevertheless, the two reactions seem to follow the same mechanism as in HCl without any inhibitor.

Les composés organiques contenant des liaisons insaturées et/ou des atomes polaires comme O, N et S, sont souvent de bons inhibiteurs de la corrosion et de la piqûration du fer en milieu acide chlorhydrique.^{1–20} Ainsi les thiols et les amines aromatiques ont des propriétés inhibitrices et leur mode d'action a fait l'objet de plusieurs travaux.^{7,21–34} En particulier, le thiophénol présente un caractère d'inhibition anodique grâce à la forte densité électronique autour de l'atome du soufre.³² Cette densité électronique est stabilisée par la substitution de l'hydrogène en position ortho, par un groupement amine; la molécule ainsi obtenue (2-aminothiophénol ou ATP), acquiert un caractère d'inhibiteur mixte.³² Toutefois, il ne faut pas négliger la possibilité d'interaction entre les électrons π du noyau aromatique et les orbitales d du métal, qui devrait apporter un effet bénéfique supplémentaire puisque l'efficacité inhibitrice de ces composés est meilleure lorsque le nombre de noyaux aromatiques augmente dans la structure moléculaire.^{35,36} Ainsi, les facultés inhibitrices de l'ATP ont été confirmées dans le cas de la corrosion de l'acier en milieu neutre.³⁷ En plus de l'examen du pouvoir inhibiteur de l'ATP vis-à-vis du fer en milieu acide, il nous a semblé intéressant d'étudier également le produit résultant de la condensation de l'ATP en disulfure (2-aminophényl disulfure ou APDS). On peut espérer que ce composé ayant une surface moléculaire assez grande, il se produira un recouvrement plus important de la surface métallique. Si la capacité inhibitrice de certains

disulfures a été mise en évidence,^{38,39} aucune étude n'a été menée avec le APDS pour le fer en milieu acide.

Le présent travail consiste à évaluer, par des mesures de perte de masse, l'efficacité inhibitrice de l'ATP et de l'APDS vis-à-vis de la corrosion du fer en milieu HCl 1 M et d'examiner, par des méthodes électrochimiques, l'influence de chacun des deux composés sur la réaction de dissolution du fer et celle de dégagement du dihydrogène.

Conditions expérimentales

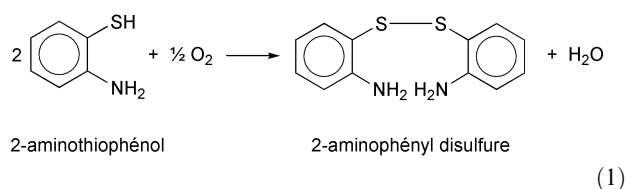
Cellule électrochimique et électrodes

Les essais électrochimiques sont réalisés dans une cellule en verre Pyrex à trois compartiments, avec une contre électrode en platine et une électrode au calomel saturée (ECS) comme électrode de référence. L'électrode de travail, constituée de fer Armco, est adaptée sur un disque tournant (Radiometer-Analytical, type EDI) qui permet de réaliser une agitation constante et homogène. La vitesse de rotation est choisie égale à 1000 tr mn^{-1} pour tous les essais. L'échantillon ayant la forme d'une tige, présente une surface de travail plane et circulaire respectivement de 0.196 cm^2 pour les essais électrochimiques et de 0.785 cm^2 pour les essais de perte de masse. Il est maintenu en place dans un embout cylindrique en

polytétrafluoroéthylène (PTFE). Pour éviter le phénomène de fluage et assurer une bonne étanchéité, une résine durcissante à froid (Lamplan) est coulée entre la tige de fer et l'embout. Avant chaque essai, la surface de l'échantillon est polie aux papiers abrasifs au carbure de silicium de grade allant de 180 à 1000; puis rincée à l'eau désionisée, nettoyée et dégraissée dans l'acétone avec action des ultrasons et finalement séchée à l'air chaud pulsé. Les essais électrochimiques sont réalisés à la température 20 ± 1 °C. Les essais de perte de masse sont réalisés à plusieurs températures, pour différentes concentrations de l'inhibiteur dans une cellule thermostatée à double paroi munie d'un réfrigérant condenseur.

Électrolytes

La solution HCl 1 M est préparée à partir de HCl 37% (Prolabo R.P. Normapur) et d'eau désionisée sur résine (Elgastat MicroMeg). La concentration est contrôlée par titrage par KHCO_3 en utilisant le méthylorange comme indicateur. Les composés organiques 2-aminothiophenol (ATP) et 2-aminophényl disulfure (APDS), utilisés comme inhibiteurs, sont de qualité Aldrich. Les solutions sont préalablement désaérées pendant 2 h puis refoulées dans la cellule par surpression d'argon. Une atmosphère d'argon est maintenue au dessus de la solution, pendant la durée d'électrolyse. Pour pouvoir mener une étude comparative fiable entre la capacité inhibitrice de l'APDS et celle de l'ATP, les solutions contenant l'ATP sont toutes préparées dans une atmosphère d'argon à l'intérieur d'une boîte à gants afin d'éviter l'oxydation de l'ATP par l'oxygène de l'air et la formation d'APDS,^{40,41} suivant la réaction (1):



Mesure de la vitesse de corrosion

La vitesse moyenne de corrosion du fer (V_{corr}) est évaluée à partir de la détermination de la quantité d'ions ferreux passée dans la solution HCl 1 M et traduite en perte de masse par cm^2 et par heure. Le dosage est effectué par spectroscopie d'absorption atomique à l'aide d'un spectrophotomètre (Varian AA-1275) étalonné à la longueur d'onde 248.3 nm. Le volume de la solution analysée est de 50 cm^3 .

L'efficacité inhibitrice (ε_1) des composés est calculée en utilisant l'expression (2):

$$\varepsilon_1(\%) = 100 \times \frac{(V_{\text{corr}} - V'_{\text{corr}})}{V_{\text{corr}}} \quad (2)$$

dans laquelle V_{corr} et V'_{corr} représentent les vitesses moyennes de corrosion du fer, respectivement en l'absence et en présence d'inhibiteur.

Courbes de polarisation

Le balayage du potentiel est réalisé par un potentiostat/galvanostat EG&G (PAR 273), relié à un ordinateur PC (HP Vectra 286/12) qui permet l'acquisition des données. Les courbes de polarisation anodiques et cathodiques, quasi-stationnaires, sont tracées séparément, à partir du potentiel de corrosion. Ces courbes sont enregistrées à une vitesse de balayage de 0.1 mV s^{-1} , après une heure d'immersion de

l'électrode dans la solution. Les pentes de Tafel cathodiques (b_c) et anodiques (b_a) sont déterminées avec une précision de ± 5 et $\pm 8 \text{ mV dec}^{-1}$, respectivement. 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.

L'efficacité inhibitrice ε_2 , peut aussi être calculée en appliquant la relation (3):

$$\varepsilon_2(\%) = 100 \times \frac{(i_{\text{corr}} - i'_{\text{corr}})}{i_{\text{corr}}} \quad (3)$$

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

Résultats et discussion

Étude par dosage des ions Fe^{2+} en solution

Influence de la concentration de l'inhibiteur sur l'efficacité inhibitrice. Le Tableau 1 regroupe les valeurs de V_{corr} , déterminée pour une durée d'immersion d'une heure, en l'absence et en présence d'inhibiteur à différentes concentrations. On constate que V_{corr} diminue après addition des composés ATP et APDS dans HCl 1 M. La variation de l'efficacité inhibitrice (ε_1) de ces composés avec leur concentration, est reportée sur la Fig. 1. Cette figure montre qu'il existe, pour les deux composés ATP et APDS, une concentration critique pour laquelle l'efficacité de l'inhibiteur atteint une valeur maximale. Il apparaît, cependant, que l'APDS possède un pouvoir inhibiteur plus important que l'ATP. En effet, à la concentration de 1 mM, l'APDS présente une efficacité maximale de 91% alors que l'efficacité de l'ATP ne dépasse pas 73% pour 10 mM. Dans la suite de ce travail, le domaine de concentration étudiée sera limité aux concentrations critiques respectives des deux composés, à savoir 10 mM pour l'ATP et 1 mM pour l'APDS.

Les inhibiteurs organiques agissent généralement par adsorption sur la surface du métal. La connaissance du type d'adsorption et la détermination des grandeurs thermodynamiques caractérisant cette adsorption aide souvent à élucider le mode d'action de ces inhibiteurs. Pour cela, la valeur du taux de recouvrement de la surface du métal par l'inhibiteur adsorbé (θ), est définie par la relation suivante:^{1,42}

$$\theta = 1 - \frac{V'_{\text{corr}}}{V_{\text{corr}}} \quad (4)$$

Tableau 1 Influence de la concentration de l'inhibiteur sur la vitesse moyenne de corrosion du fer (V_{corr}) et sur l'efficacité (ε_1). Durée d'immersion 1 h

ATP			APDS		
Conc./ mM	$V_{\text{corr}}/\text{mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$	Efficacité ε_1 (%)	Conc./ mM	$V_{\text{corr}}/\text{mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$	Efficacité ε_1 (%)
0	0.216	—	0	0.216	—
0.05	0.194	10	0.05	0.127	41
0.2	0.155	28	0.1	0.107	50
0.5	0.138	36	0.2	0.080	63
2	0.099	54	0.5	0.043	80
10	0.057	73	1	0.020	91
20	0.061	72	5	0.025	88
30	0.065	70	10	0.022	90

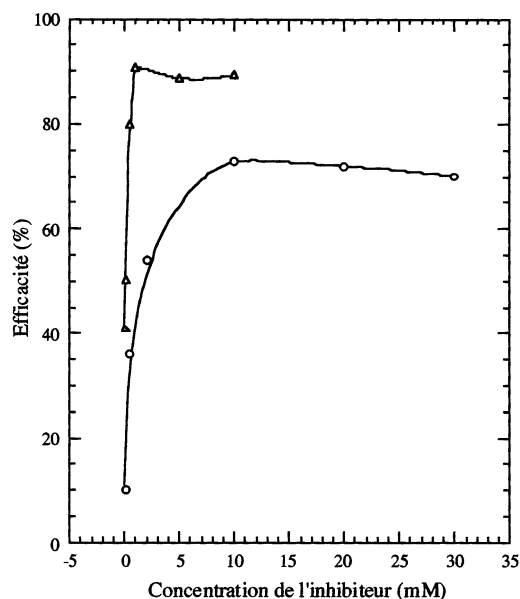


Fig. 1 Effet de la concentration de l'ATP (○), et de l'APDS (△), sur l'efficacité inhibitrice (ε_1) de la corrosion du fer dans HCl 1 M.

Dans le cas d'une isotherme de Temkin^{43,44} on doit avoir:

$$\theta = \frac{1}{f} \ln KC \quad (5)$$

f est un paramètre qui tient compte de l'hétérogénéité de la surface et des interactions intermoléculaires dans la couche adsorbée; C est la concentration de l'inhibiteur dans la solution. K , la constante d'équilibre du processus d'adsorption, est reliée à l'enthalpie libre standard d'adsorption (ΔG_{ads}^0) par la relation:^{45,46}

$$K = \frac{1}{55.5} \exp \left[\frac{-\Delta G_{\text{ads}}^0}{RT} \right] \quad (6)$$

R est la constante du gaz parfait et T est la température.

La Fig. 2 représente la variation de θ en fonction de la concentration en inhibiteur ($\ln C$) pour chacun des deux composés, après une heure d'immersion. Dans le domaine des concentrations étudiées, cette variation est linéaire, ce qui indique que les deux composés s'adsorbent sur la surface selon le modèle de Temkin. Ce mode d'adsorption est souvent rencontré dans le cas des inhibiteurs de la corrosion des

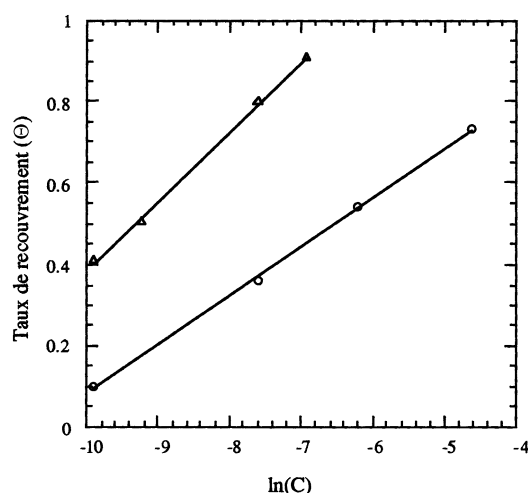


Fig. 2 Isotherme d'adsorption de Temkin de l'ATP (○) et de l'APDS (△) sur le fer dans HCl 1 M.

métaux en milieu acide,^{42,44,47-49} et notamment par Bockris et ses collaborateurs³³ dans le cas particulier de l'adsorption des amines aromatiques sur le fer, en milieu HCl.

Les grandeurs thermodynamiques K et ΔG_{ads}^0 obtenues à partir des isothermes d'adsorption sont groupées Tableau 2. La constante d'équilibre K du APDS est nettement supérieure à celle de l'ATP. Ceci suggère que l'APDS permet un meilleur recouvrement que l'ATP, d'où sa plus grande efficacité de protection contre la corrosion. Les valeurs négatives des enthalpies libres d'adsorption (ΔG_{ads}^0) indiquent une adsorption spontanée des inhibiteurs sur le fer.^{17,38} Cette enthalpie libre d'adsorption, plus négative dans le cas de l'APDS' indique que ce dernier est plus fortement adsorbé à la surface du métal. Cette différence de comportement pourrait être due à l'encombrement stérique différent de ces inhibiteurs. Ceci confirme les études qui ont montré qu'il y a une forte adsorption et un accroissement de l'efficacité lorsque le nombre des atomes polaires et/ou des noyaux aromatiques augmente.^{20,35,50}

Influence de la durée d'immersion sur la vitesse de corrosion.

La Fig. 3 représente la variation de V_{corr} avec la durée d'immersion, pour différentes concentrations, en ATP et en APDS. En l'absence d'inhibiteur, la vitesse moyenne de corrosion du fer dans HCl 1 M augmente rapidement avec le temps d'immersion. On constate que l'addition d'ATP diminue V_{corr} et ralentit son évolution avec le temps d'immersion [Fig. 3(a)]. En présence d'APDS, V_{corr} est réduite à des valeurs beaucoup plus faibles que celle observées avec l'ATP; cette vitesse de corrosion tend vite vers une valeur limite quelle que soit la concentration en APDS ajouté [Fig. 3(b)].

L'évolution de l'efficacité inhibitrice (ε_1) avec le temps pour les deux composés ATP et APDS (Fig. 4) montre un accroissement rapide de leur efficacité, au cours des premières heures d'immersion. ε_1 tend ensuite vers une valeur stationnaire après 5 heures d'immersion environ. A leur concentration critique (1 mM pour l'APDS et 10 mM pour l'ATP), l'APDS atteint une efficacité voisine de 96% alors que celle de l'ATP ne dépasse pas 77%.

Influence de la température sur la vitesse de corrosion.

Le Tableau 3 montre que V_{corr} dans HCl 1 M augmente avec l'accroissement de la température. Pour une concentration donnée de l'ATP ou de l'APDS, V_{corr} croît également avec la température, mais prend des valeurs inférieures à celles de V_{corr} dans HCl 1 M. Cet accroissement est de moins en moins rapide lorsque la concentration de l'inhibiteur est de plus en plus grande. L'efficacité inhibitrice ε_1 augmente lorsque la température augmente. Cette évolution est, cependant, plus marquée pour les plus faibles concentrations en inhibiteur.

Par ailleurs, les deux inhibiteurs étant ajoutés à leur concentration critique (10 mM pour l'ATP et 1 mM pour l'APDS), l'APDS garde toujours une meilleure efficacité que l'ATP, quelle que soit la température considérée.

Dans le cas de la corrosion du fer en milieu acide, de nombreux auteurs^{11,17,48-53} utilisent l'équation d'Arrhénius pour rendre compte de l'effet de la température (T) sur la

Tableau 2 Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption (hypothèse de Temkin) sur le fer

Inhibiteur	$10^{-4} K / \text{mol}^{-1}$	$\Delta G_{\text{ads}}^0 / \text{kJ mol}^{-1}$
ATP	4.4	-35.7
APDS	21.1	-40.0

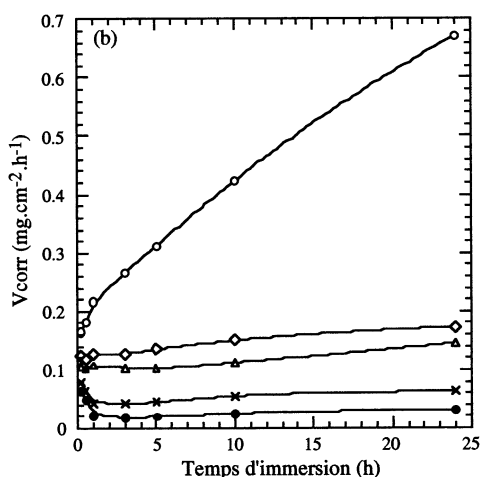
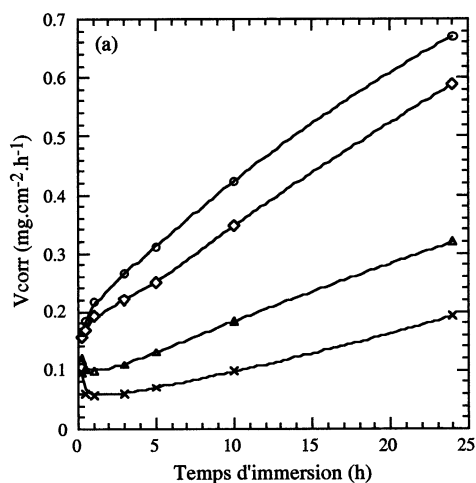


Fig. 3 Variation de la vitesse moyenne de corrosion du fer (V_{corr}) avec le temps d'immersion dans HCl 1 M pour différentes concentrations de (a) l'ATP: (\circ) 0, (\diamond) 0.05, (Δ) 2, (\times) 10 mM et de (b) l'APDS: (\circ) 0, (\diamond) 0.05, (Δ) 0.1, (\times) 0.5, (\bullet) 1 mM.

vitesse de corrosion et considèrent donc que le logarithme de la vitesse de corrosion V_{corr} est une fonction linéaire de T^{-1} :

$$\ln V_{\text{corr}} = A - \frac{E_a}{RT} \quad (7)$$

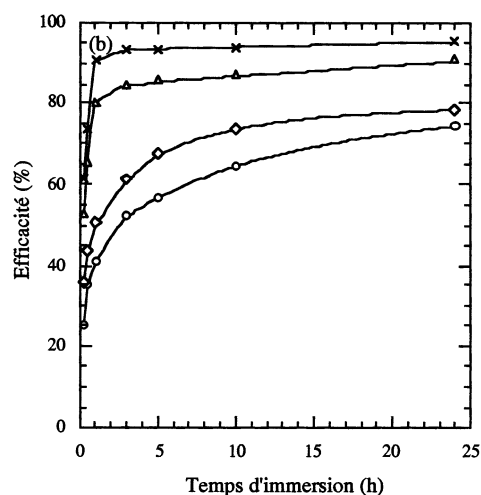
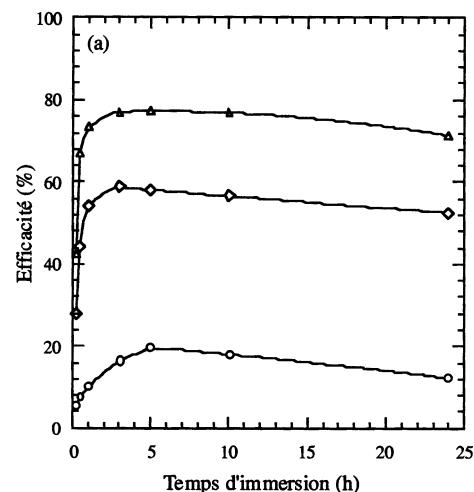


Fig. 4 Variation de l'efficacité inhibitrice (ε_i) avec le temps d'immersion du fer dans HCl 1 M pour différentes concentrations de (a) l'ATP: (\circ) 0.05, (\diamond) 2, (Δ) 10 mM et de (b) l'APDS: (\circ) 0.05, (\diamond) 0.1, (Δ) 0.5, (\times) 1 mM.

Dans cette relation, E_a représente l'énergie d'activation apparente et A le paramètre pré-exponentiel d'Arrhénius.

La Fig. 5 représente le tracé en coordonnées d'Arrhénius de la vitesse moyenne de corrosion du fer dans HCl en

Tableau 3 Influence de la température sur la vitesse moyenne de corrosion (V_{corr}) du fer dans HCl 1 M et sur l'efficacité inhibitrice (ε_i) de l'ATP et de l'APDS à différentes concentrations. Durée d'immersion 5 h

		Temperature/°C				
Conc./mM		20	30	40	50	60
$V_{\text{corr}}/\text{mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$						
Sans inhibiteur	0	0.312	0.561	1.435	3.260	5.989
ATP	0.05	0.250	0.453	1.139	2.263	3.857
	2	0.131	0.228	0.492	0.896	1.458
	10	0.071	0.122	0.259	0.400	0.728
APDS	0.05	0.135	0.241	0.555	1.055	1.717
	0.5	0.045	0.073	0.129	0.219	0.329
	1	0.020	0.036	0.054	0.080	0.117
Efficacité ε_i (%)						
ATP	0.05	19.9	19.3	20.6	30.6	35.6
	2	58.0	59.4	65.7	72.5	75.7
	10	77.2	78.3	81.9	87.7	87.8
APDS	0.05	56.7	57.0	61.3	67.6	71.3
	0.5	85.6	87.0	91.0	93.3	94.5
	1	93.6	93.6	96.2	97.5	98.0

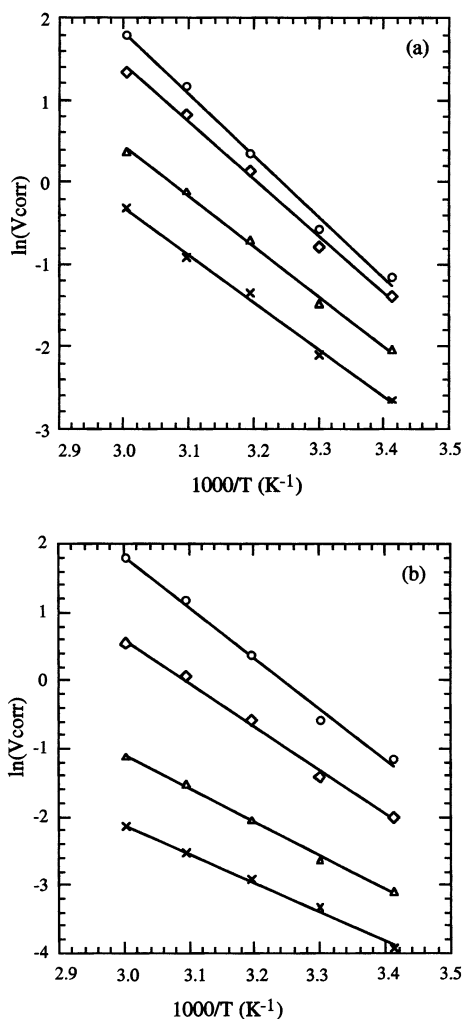


Fig. 5 Diagramme d'Arrhénius de la vitesse moyenne de corrosion du fer dans HCl 1 M en présence de différentes concentrations de (a) l'ATP: (○) 0, (◊) 0.05, (Δ) 2, (×) 10 mM et de (b) l'APDS: (○) 0, (◊) 0.05, (Δ) 0.5, (×) 1 mM.

l'absence et en présence de l'ATP ou de l'APDS, à différentes concentrations. Les valeurs des énergies d'activation obtenues à partir de ces droites sont données dans le Tableau 4. Dans HCl 1 M E_a vaut $62.13 \text{ kJ mol}^{-1}$; cette valeur est en accord avec les données de la littérature.^{45,50,52,53} En présence de chacun des d'inhibiteurs dans la solution, E_a diminue lorsque que la concentration de l'inhibiteur augmente.

On constate donc que l'énergie d'activation E_a diminue quand la concentration de l'inhibiteur devient de plus en plus grande, alors que l'efficacité ε_1 augmente lorsque la température augmente. Cette particularité a déjà été rencontrée dans le cas de plusieurs autres inhibiteurs de corrosion du fer, en milieu acide,^{45,50,52–56} dans tous les cas, ce comportement est rapporté comme étant caractéristique d'un phénomène de

Tableau 4 Énergie d'activation thermique de la réaction de dissolution du fer dans HCl 1 M en présence de différentes concentrations en ATP et en APDS

ATP		APDS	
Conc./mM	$E_a/\text{kJ mol}^{-1}$	Conc./mM	$E_a/\text{kJ mol}^{-1}$
0	62.13	0	62.13
0.05	57.40	0.05	53.22
2	50.21	0.5	41.18
10	47.36	1	35.36

chimisorption de l'inhibiteur à la surface du métal. Le taux de recouvrement, très élevé aux températures plus élevées, suggère qu'à ces températures la vitesse de formation du film chimisorbé augmente plus vite que sa vitesse de destruction.⁵³ Ce phénomène peut être expliqué également par le fait que le processus de corrosion du fer en présence de l'inhibiteur ne dépend pas seulement de la réaction qui a lieu à la surface du métal nu, mais aussi de la diffusion des ions Fe^{2+} à travers la couche d'inhibiteur adsorbé.⁵⁷

A la concentration critique, lorsque le taux de recouvrement est maximal, la valeur de l'énergie d'activation en présence de l'ATP est de $47.36 \text{ kJ mol}^{-1}$, alors qu'elle n'est que de $35.36 \text{ kJ mol}^{-1}$ en présence de l'APDS. Ceci confirme que l'APDS participe à une chimisorption plus forte que celle de l'ATP par formation d'un film superficiel plus adhérent et donc plus efficace.

Courbes de polarisation potentiodynamique

Les valeurs du potentiel de corrosion (E_{corr}) du fer dans HCl 1 M en l'absence et en présence de différentes concentrations en inhibiteur sont mesurées à l'abandon après un temps de stabilisation d'environ une heure, et sont rassemblées dans le Tableau 5. On constate qu'il y a anoblissement du potentiel de corrosion au fur et à mesure que la concentration en inhibiteur augmente. Cet effet est beaucoup plus important en présence de l'APDS qu'en présence de l'ATP.

Les courbes de polarisation anodique et cathodique du fer dans HCl 1 M sont tracées séparément à partir du potentiel de corrosion (Fig. 6), pour différentes concentrations en ATP et en APDS. On constate que, pour chacun des deux inhibiteurs et à un potentiel imposé donné inférieur à -0.60 V , la valeur absolue de la densité du courant cathodique diminue lorsque la concentration en inhibiteur augmente, jusqu'aux concentrations critiques; au delà de ces concentrations critiques, une légère augmentation est observée. Toutefois, l'APDS entraîne une réduction plus importante de la valeur absolue de la densité du courant cathodique.

Pour les deux inhibiteurs étudiés, tant que le potentiel anodique appliqué reste inférieur à -0.20 V environ, toute augmentation de la concentration en inhibiteur fait diminuer la densité du courant anodique. Pour des valeurs plus élevées de potentiel (supérieures à -0.15 V environ), les différentes courbes de polarisation ont tendance à converger, aux hautes densités de courant. Cette convergence est souvent expliquée par le fait qu'aux potentiels anodiques élevés, les produits organiques se désorbent et la dissolution du fer a alors lieu sur une surface métallique presque nue.^{10,15,58} Cette interprétation

Tableau 5 Paramètres cinétiques de la corrosion du fer, obtenus à partir des courbes polarisation potentiodynamique cathodique et anodique

	Conc./mM	$-E_{\text{corr}}/\text{mV vs. ECS}$	$i_{\text{corr}}/\mu\text{A cm}^{-2}$	$-b_c/\text{mV dec}^{-1}$	$b_a/\text{mV dec}^{-1}$	Efficacité ε_2 (%)
Sans inhibiteur	0	487	132	129	71	–
ATP	0.05	473	120	139	67	09
	0.2	463	91	150	66	31
	2	460	60	159	64	54
	10	420	40	167	68	70
	20	410	48	173	70	64
	30	407	52	178	69	60
APDS	0.05	467	72	154	68	45
	0.2	450	52	160	65	60
	0.5	420	26	166	70	80
	1	410	16	175	69	88
	5	390	20	194	67	85
	10	363	27	207	63	79

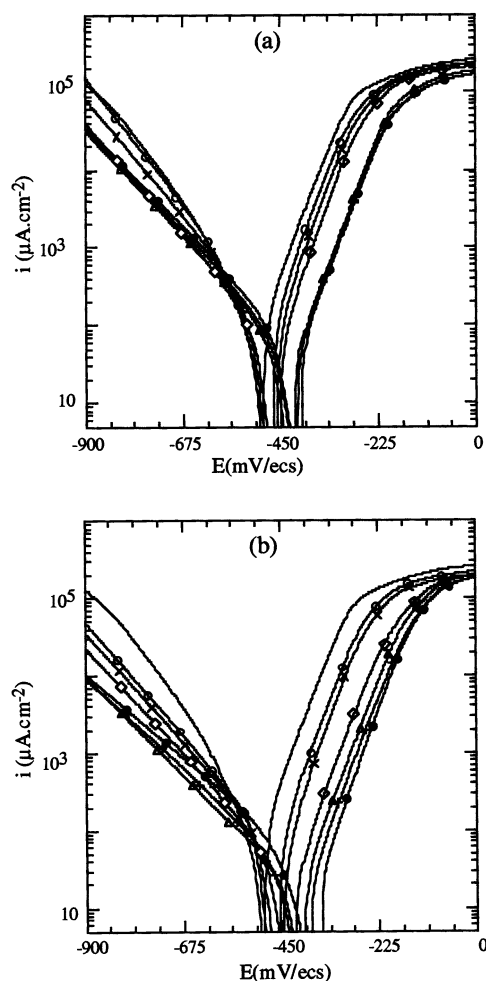
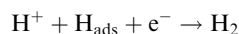
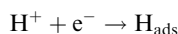


Fig. 6 Courbes de polarisation cathodique et anodique du fer dans HCl 1 M obtenues pour différentes concentrations de (a) l'ATP: (—) 0, (○) 0.05, (×) 0.2, (◊) 2, (Δ) 10, (+) 20, (●) 30 mM et de (b) l'APDS: (—) 0, (○) 0.05, (×) 0.2, (◊) 0.5, (Δ) 1, (+) 5, (●) 10 mM.

est d'autant plus plausible que dans ce domaine de potentiel, toutes les courbes de polarisation obtenues en présence d'inhibiteurs se rapprochent de celle obtenue avec l'acide seul.

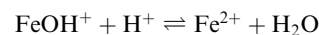
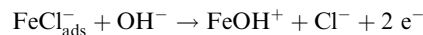
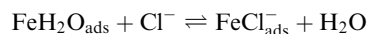
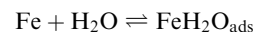
Les paramètres cinétiques obtenus à partir des courbes de polarisation sont rassemblés dans le Tableau 5. La pente de la droite de Tafel cathodique (b_c), relative à la polarisation du fer dans HCl 1 M, est égale à $(-129 \pm 5) \text{ mV dec}^{-1}$. Comme il est rapporté dans la littérature,^{19,58} cette valeur indique, en général, que la réaction de dégagement de dihydrogène sur le fer a lieu suivant le mécanisme de Volmer-Heyrovsky:



En présence d'inhibiteurs, la valeur de b_c augmente, mais ceci ne résulte pas nécessairement d'une modification du mécanisme de la réaction.¹⁹ En effet, lorsque le taux de recouvrement croît avec la concentration en inhibiteur, l'aire active de l'électrode se trouve réduite et le film adsorbé peut avoir un comportement ohmique, qui se manifeste par une augmentation de la valeur de b_c .⁵⁹ La réaction de dégagement du dihydrogène peut alors suivre le même mécanisme qu'en l'absence d'inhibiteur. Dans ce cas, l'adsorption de l'hydrogène sur la surface du métal est moindre, par suite de l'adsorption des molécules d'inhibiteur. Par conséquent, la réaction d'Heyrovsky se trouve ainsi limitée par la faible quantité des espèces H_{ads} .⁵⁸

La pente de la droite de Tafel anodique (b_a), relative à la polarisation du fer dans HCl 1 M, est de $(71 \pm 8) \text{ mV dec}^{-1}$.

Cette valeur est en accord avec les résultats obtenus dans d'autres études de la corrosion du fer en milieu HCl.⁶⁰⁻⁶⁶ Dans ce cas, Lorenz *et al.*⁶⁵ suggèrent un processus de dissolution activée par les ions Cl^- , suivant le schéma réactionnel:



En présence de chacun des inhibiteurs, les pentes des droites de Tafel anodiques restent comprises entre 63 et 70 mV dec^{-1} . Ainsi, bien que les composés ATP et APDS ralentissent la dissolution du fer, ils ne semblent pas en modifier le mécanisme, cette dissolution se faisant donc essentiellement sur la surface libre du métal.⁶¹

La densité de courant de corrosion (i_{corr}) est déterminée par extrapolation de la partie linéaire de la courbe cathodique ou anodique au potentiel de corrosion et l'efficacité inhibitrice ε_2 en est déduite. Les résultats obtenus (Tableau 5) montrent que la densité du courant de corrosion du fer dans HCl 1 M est de $132 \mu\text{A cm}^{-2}$. Cette valeur est comparable à celles trouvées par d'autres auteurs, dans des conditions similaires.^{51,67} L'addition de l'ATP ou de l'APDS à la solution électrolytique entraîne une diminution de i_{corr} . Cette diminution est de plus en plus marquée quand la concentration de chacun des deux inhibiteurs augmente jusqu'aux concentrations critiques pour lesquelles on obtient les valeurs 40 et $16 \mu\text{A cm}^{-2}$ respectivement pour l'ATP et l'APDS. Par conséquent, l'APDS a une efficacité inhibitrice ε_2 égale à 88%, bien meilleure que celle de l'ATP qui n'est que de 70%. On constate alors qu'il y a une bonne concordance avec les valeurs ε_1 obtenues par dosage des ions Fe^{2+} en solution.

Conclusion

L'effet inhibiteur du 2-aminothiophénol (ATP) et du 2-aminophényl-disulfure (APDS) sur la corrosion du fer en milieu HCl 1 M a été quantifié par des mesures analytiques (dosage des ions Fe^{2+} en solution) ou à l'aide des courbes de polarisation potentiodynamique. Les résultats montrent qu'après une heure d'immersion, l'efficacité de l'APDS est maximale (91%) pour une concentration 10^{-3} M , alors que l'efficacité maximale de l'ATP nécessite une concentration 10^{-2} M et ne dépasse pas 73%. L'efficacité de l'inhibiteur s'améliore avec la durée de l'immersion, mais l'écart d'efficacité existant entre les deux composés reste inchangé. Les valeurs négatives de l'enthalpie libre d'adsorption de ces composés et la variation linéaire du taux de recouvrement (θ) avec leur concentration ($\ln C$) montrent que ces inhibiteurs sont chimisorbés spontanément sur la surface du métal, en suivant une isotherme de Temkin. Les valeurs des pentes des droites de Tafel ($b_c = -129 \text{ mV dec}^{-1}$ et $b_a = 71 \text{ mV dec}^{-1}$), obtenues à partir des courbes de polarisation, suggèrent que la réaction de dégagement de l'hydrogène sur le fer en milieu HCl 1 M suit le mécanisme de Volmer-Heyrovsky et que la dissolution anodique se fait, d'après Lorenz,⁶⁵ selon un mécanisme qui suppose une dissolution activée par les ions Cl^- avec formation de complexes adsorbés ($\text{FeCl}_{\text{ads}}^-$, $\text{FeH}_2\text{O}_{\text{ads}}$). En présence d'inhibiteurs, b_c augmente et b_a reste presque inchangé. Cependant, les deux réactions peuvent se produire sur la surface libre du métal restant non protégée, avec le même mécanisme que dans HCl seul. Les courants cathodiques (pour $E < -0.60 \text{ V/ECS}$) et anodiques (pour $E < -0.1 \text{ V/ECS}$), diminuent en présence de l'ATP. Cette diminution est plus importante dans le cas de l'APDS.

Pour compléter ce travail, une étude par spectroscopie d'impédance électrochimique sera réalisée. Elle permettra une

bonne compréhension du mode d'action de ces deux inhibiteurs.

Références

- 1 A. E. Stoyanova, E. I. Sokolova et S. N. Raicheva, *Corros. Sci.*, 1997, **39**, 1595.
- 2 A. A. Aksut et A. N. Onal, *Corros. Sci.*, 1997, **39**, 761.
- 3 T. Yingchu, Z. Quanzhong, G. Zhimang, J. Wenli et C. Sinong, *Wuhan Univ. J. Nat. Sci.*, 1996, **1**, 244.
- 4 E. Stupnisek-Lisac et Z. Ademovic, *Proceedings of the 8th European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Ann. Univ. Ferrara (Italy), N. S. Sez suppl. 5, 1995, vol. 1, p. 257.
- 5 P. Kutej, J. Vosta, J. Pancir et N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.*, 1995, **142**, 829.
- 6 B. Szeptycka, *Proceedings of the 8th European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Ann. Univ. Ferrara (Italy), N. S. Sez suppl. 5, 1995, vol. 2, p. 737.
- 7 S. Rengamani, S. Muralidharan, M. Kulandainathan et S. Veukatakrisna, *J. Appl. Electrochem.*, 1994, **4**, 355.
- 8 N. Hajjaji, I. Rico, A. Srhiri, A. Lattes, M. Soufiaoui et A. Ben Bachir, *Corrosion (Houston)*, 1993, **49**, 326.
- 9 A. Rauscher, G. Kutsan et Z. Lukas, *Corros. Sci.*, 1993, **35**, 1425.
- 10 M. Bartos et N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.*, 1992, **139**, 3428.
- 11 E. Stupnisek-Lisac, M. Metikos-Hokovic, D. Lencic, J. Vorkapic-Furac et K. Berkovic, *Corrosion (Nace)*, 1992, **48**, 924.
- 12 M. Inara, N. Saito, H. Nishihara et K. Aramaki, *Corros. Sci.*, 1992, **33**, 389.
- 13 A. Frignani, M. Tassinari, L. Mészáros et G. TrabANELLI, *Corros. Sci.*, 1991, **32**, 903.
- 14 J. O'M. Bockris et B. Yang, *J. Electrochem. Soc.*, 1991, **138**, 2237.
- 15 N. Saito, H. Nishihara et K. Aramaki, *Corros. Sci.*, 1991, **32**, 577.
- 16 J. O'M. Bockris et B. Yang, *Electrochim. Acta*, 1991, **36**, 1333.
- 17 A. S. Fouda, S. S. El Kaabi et A. K. Mohamed, *Anti-Corrosion*, 1989, **8**, 9.
- 18 K. Aramaki, T. Mochizuki et H. Nishihara, *J. Electrochem. Soc.*, 1988, **135**, 2427.
- 19 K. C. Pillai et R. Narayan, *Corros. Sci.*, 1983, **23**, 151.
- 20 B. Donnelly, T. C. Downie, R. Grzeskowiak, H. R. Hamburg et D. Short, *Corros. Sci.*, 1978, **18**, 109.
- 21 G. Banerjee et S. N. Malhotra, *Corrosion (Nace)*, 1992, **48**, 10.
- 22 G. Schmitt et K. Bedbur, *Werkst. Korros.*, 1985, **36**, 273.
- 23 G. Schmitt, *Br. Corros. J.*, 1984, **19**, 165.
- 24 M. S. Abdel Aal, A. A. Abdel Wahab et A. El Saied, *Corrosion (Nace)*, 1981, **37**, 557.
- 25 R. L. Leroy, *Corrosion (Nace)*, 1978, **34**, 98.
- 26 J. Vosta, J. Eliasek et P. Khozek, *Corrosion (Nace)*, 1976, **32**, 183.
- 27 J. Vosta et J. Eliasek, *Corros. Sci.*, 1971, **11**, 223.
- 28 W. J. Lorenz, *Z. Phys. Chim.*, 1970, **65**, 244.
- 29 L. I. Antoropov, *Corros. Sci.*, 1967, **7**, 807.
- 30 P. F. Cox, R. L. Every et O. L. Riggs, *Corrosion (Nace)*, 1964, **20**, 299t.
- 31 N. Hackerman, *Corrosion (Nace)*, 1962, **18**, 332.
- 32 L. Olen, J. R. Riggs et R. L. Every, *Corrosion (Nace)*, 1962, **18**, 262.
- 33 E. Blongren et J. O'M. Bockris, *J. Phys. Chem.*, 1959, **63**, 1475.
- 34 H. Kaescher et N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.*, 1958, **105**, 191.
- 35 G. Schmitt et K. Bedbur, *Proceedings of the 9th International Congress on Metallic Corrosion*, Toronto, Canada, 1984, vol. 1, p. 112.
- 36 C. Robert, J. Ayers et N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.*, 1963, **110**, 507.
- 37 M. Duprat, A. Sghiri, Y. Derbali et N. Pebère, *Mater. Sci. Forum*, 1986, **8**, 267.
- 38 J. M. Saleh et Y. K. Al Haidari, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1989, **62**, 1237.
- 39 P. Markov, C. Roumian et S. Chorbadjiev, *Corros. Sci.*, 1978, **18**, 103.
- 40 K. Bencheikroun, A. Elkhoully et A. Ben-Bachir, *Proceedings of the First Arabian Conference On Corrosion Inhibition (Kuwait)*, Pergamon Press, London, 1984, p. 310.
- 41 K. Bencheikroun, A. Ben-Bachir, A. Sghiri et A. Elkhoully, *Proceedings of the International Conference on Corrosion Inhibition (Dallas)*, 1983.
- 42 S. Spinelli et R. S. Gonçalves, *Corros. Sci.*, 1990, **30**, 1235.
- 43 A. J. Bard et L. R. Faulkner, *Electrochimie: Principes, Méthodes et Applications*, Masson, Paris, 1983.
- 44 A. G. Gadallah, M. M. Hefny, S. A. Salih et M. S. El-Basiouny, *Corrosion (Nace)*, 1989, **45**, 574.
- 45 I. H. Omar, G. TrabANELLI et F. Zucchi, *Proceedings of the 10th International Congress on Metallic Corrosion (Madras)*, 1987, p. 2723.
- 46 S. T. Arab et E. A. Noor, *Corrosion (Nace)*, 1993, **49**, 122.
- 47 C. Chu-nan et Z. Shenggi, *Proceedings of the 10th International Congress on Metallic Corrosion (Madras)*, 1987, p. 2777.
- 48 M. A. Rahim, H. B. Hassan et M. W. Khalil, *Materialwiss. Werkstofftech.*, 1997, **28**, 198.
- 49 A. Elkanouni, S. Kertit, A. Srhiri et A. Ben Bachir, *Bull. Electrochem.*, 1996, **12**, 517.
- 50 M. N. Desai et M. B. Desai, *Corros. Sci.*, 1984, **24**, 649.
- 51 G. Perboni et G. Rocchini, *Proceedings of the 10th International Congress on Metallic Corrosion (Madras)*, 1987, p. 193.
- 52 M. N. Desai, M. B. Desai, C. B. Shah et S. M. Desai, *Corros. Sci.*, 1986, **26**, 827.
- 53 B. Sanyal et K. Srivastava, *Br. Corros. J.*, 1974, **2**, 103.
- 54 T. Szaner et A. Brandt, *Electrochim. Acta*, 1981, **26**, 1209.
- 55 T. Szaner et A. Brandt, *Electrochim. Acta*, 1981, **26**, 1219.
- 56 I. N. Putilova et S. A. Balezin, U.P. Baran-Nick, *Metallic Corrosion Inhibitors*, Pergamon Press, New York, 1960, p. 31.
- 57 O. L. Riggs et R. M. Hurd, *Corrosion (Nace)*, 1967, **23**, 252.
- 58 E. Laengle et N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.*, 1971, **118**, 1273.
- 59 A. K. Vijh et B. E. Conway, *Chem. Rev.*, 1967, **67**, 623.
- 60 V. Hluchan, B. L. Wheeler et N. Hackerman, *Werkst. Korros.*, 1988, **39**, 512.
- 61 E. McCafferty et N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.*, 1972, **119**, 146.
- 62 T. A. Oftedal, *Electrochim. Acta*, 1973, **18**, 401.
- 63 Der-Tan-Chin, *Proceedings of the 9th International Congress on Metallic Corrosion*, Toronto, Canada, 1984, vol. 4, p. 96.
- 64 S. Sternberg et V. Brânzoi, *Electrochim. Acta*, 1984, **29**, 15.
- 65 W. J. Lorenz, H. Yamaoka et H. Fisher, *Phys. Chem.*, 1963, **67**, 932.
- 66 E. McCafferty et N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.*, 1972, **119**, 999.
- 67 L. Meszaros, B. Lengyel, A. Frignani, C. Monticelli et G. TrabANELLI, *Mater. Chem. Phys.*, 1985, **12**, 189.