THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (Toulouse INP)

Discipline ou spécialité :

Science et Génie des Matériaux

Présentée et soutenue par :

Mme DENI JERO

le jeudi 19 octobre 2023

Titre :

Analyse par spectroscopie d'impédance électrochimique de la formation d'une barrière d'amines filmantes pour l'inhibition de la corrosion des aciers au carbone

---

Ecole doctorale :

Sciences de la Matière (SDM)

Unité de recherche :

Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT)

Directeur(s) de Thèse :

MME NADINE PEBERE

Rapporteurs :

MME DELPHINE VEYS-RENAUX, UNIVERSITE LORRAINE
M. VINCENT VIVIER, UNIVERSITE SORBONNE

Membre(s) du jury :

MME BEATRICE BISCANS, TOULOUSE INP, Présidente
M. AURÉLIEN ROGGERO, INSA LYON, Membre
M. FABRICE CHAUSSEC, ODYSSEE ENV., Invité(e)
MME MARION ROY, CEA SACLAY, Invité(e)
MME NADINE PEBERE, TOULOUSE INP, Membre
M. NICOLAS CAUSSE, TOULOUSE INP, Membre

Remerciements

Ces travaux de recherche ont été réalisés au CIRIMAT à Toulouse INP au sein de l'équipe Physique des Polymères, en collaboration avec ODYSEEE Environnement et le CEA Saclay.

Je remercie Mme Béatrice Biscans, directrice de recherche au CNRS au Laboratoire de Génie Chimique (LGC) de Toulouse, d'avoir accepté de présider le jury de thèse. J'exprime mes sincères remerciements à Mme Delphine Veys-Renaux, maîtresse de conférences à l'Institut Jean Lamour (IJL) de Nancy, et à M. Vincent Vivier directeur de recherche au CNRS au Laboratoire de Réactivité de Surface (LRS) de Paris pour l'intérêt et le temps qu'ils ont consacré à ces travaux. Je tiens également à remercier M. Aurélien Roggero, maître de conférences au laboratoire d'Ingénierie de Matériaux Polymères à l'INSA Lyon, d'avoir examiné avec attention ce mémoire et pour ses suggestions très pertinentes. Je remercie l'ensemble des membres du jury pour la qualité des échanges, riches et pluridisciplinaires, qui ont fait de cette soutenance un moment de discussion scientifique mémorable.

Je tiens à remercier également mes encadrants industriels, M. Fabrice Chaussec et M. Amaury Buvignier d'ODYSSEE Environnement ainsi que Mme Marion Roy du CEA Saclay d'avoir suivi ces travaux de thèse. Merci également à M. Jérôme Mougel et M. Laurent Ballu d'ODYSSEE Environnement pour la confiance qu'ils m'ont accordée pour la réalisation de cette thèse.

J'exprime ma profonde reconnaissance à mes directeurs de thèse, Mme Nadine Pébère et M. Nicolas Caussé qui ont été des guides au cours de ces trois années. Leurs qualités humaines, leur implication, leur niveau d'exigence élevé, leur encadrement pédagogique et le partage de leurs nombreuses compétences scientifiques ont consolidé ma vision de la recherche scientifique et en font une source d'admiration et de motivation pour la suite de ma carrière.

J'adresse également mes remerciements à M. Thierry Buffeteau de l'Institut des Sciences Moléculaires de Bordeaux pour les analyses PM-IRRAS et la richesse de nos échanges scientifiques.

Ces travaux n'auraient pas été possible sans le soutien quotidien de l'ensemble du personnel du CIRIMAT. J'adresse mes remerciements les plus sincères à Olivier Marsan pour

son aide précieuse lors des analyses de spectroscopie Raman et infrarouge, pour son dévouement, sa gentillesse et nos nombreuses discussions scientifiques et humaines. Je tiens à remercier Eric Dantras pour son aide lors des analyses SDD ainsi que pour la qualité des échanges scientifiques. Merci à Diane Samelor pour les analyses UV-Vis et ellipsométrie ainsi que pour nos échanges scientifiques et humains au fil des années. Je tiens à remercier Corinne Dufaure pour nos échanges scientifiques et son aide lors de la modélisation DFT. Merci à Yannick Thebault pour les analyses MEB-EDS. Merci à Cédric Charvillat pour les analyses AFM et DRX et merci également à Alexandre Freulon et Daniel Sadowski pour leur aide technique au quotidien. Merci à Caroline Job et Katia Reliquet pour leur aide et leur disponibilité. Je remercie également toutes les personnes du laboratoire que j'ai eu le plaisir de côtoyer au cours de ces trois années.

Je tiens à remercier l'ensemble des doctorants du CIRIMAT pour les superbes moments partagés au laboratoire au cours de ces années. Merci à Zineb pour nos longues discussions philosophiques et encore plus à Estelle et Laura pour leur présence et leur joie de vivre. Merci également à Edoardo, Kévin et Mathieu pour leur gentillesse. Merci infiniment à Dr Emilie pour son amitié et toutes les aventures que nous avons partagées, j'espère que celles à venir seront toutes aussi passionnantes.

Enfin, j'adresse mes plus vifs remerciements à mes parents pour leur confiance et leurs sacrifices, à ma sœur et complice Armina et à ma meilleure amie Eleona pour leurs encouragements durant ces années. Faleminderit për gjithçka.

Sommaire

Introduction 1

Chapitre I : Etat de l'art 5

1. Contexte industriel 6
    1.1. Corrosion des aciers au carbone 6
    1.2. Conséquences des phénomènes de corrosion 7
2. Les amines filmantes comme inhibiteurs de corrosion 8
    2.1. Généralités 8
    2.2. Retours d'expériences sur l'utilisation des amines filmantes dans l'industrie 11
    2.2.1. Injection des AF dans les circuits eau / vapeur 12
    2.3. Propriétés inhibitrices de corrosion des amines filmantes 14
    2.3.1. Influence de la concentration 14
    2.3.2. Influence du conditionnement chimique 16
    2.3.3. Influence de la température 18
    2.3.4. Influence du temps 20
    2.4. Propriétés structurales des barrières protectrices des amines filmantes 22
    2.4.1. Hypothèses de mécanismes d'adsorption des AF 22
    2.4.2. Structure et morphologie de la barrière protectrice des AF 25
    2.5. Corrélation des propriétés inhibitrices et structurales des barrières des AF 27
3. Caractérisation des couches minces organiques par SIE 28
    3.1. Ajustement par des circuits électriques équivalents 28
    3.1.1. Efficacité inhibitrice 31
    3.2. Elément à phase constante (CPE) 32
    3.2.1. Calcul de la capacité de double couche électrochimique 33
    3.2.2. Modèle en loi de puissance 34

3.3. Formalisme de capacité complexe 35

3.3.1. Suivis cinétiques à iso fréquence 35

3.3.2. Estimation des épaisseurs des couches minces organiques 36

3.3.3. Réponse diélectrique des couches minces organiques 37

4. Les interrogations industrielles et les défis scientifiques/techniques rencontrés 38

Chapitre II : Matériaux, techniques d'analyse et conditions expérimentales 43

1. Matériaux 44

1.1. Acier P265GH 44

1.2. Or 44

1.3. N-oléyl-1,3-propanediamine (OLDA) 45

2. Techniques d'analyse et conditions expérimentales 46

2.1. Techniques électrochimiques 46

2.1.1. Dispositifs expérimentaux 46

2.1.2. Conditions expérimentales 48

2.1.3. Protocoles expérimentaux : SIE et courbes intensité-potentiel 49

2.1.4. Choix de paramètres des mesures électrochimiques 51

2.2. Spectroscopie diélectrique dynamique (SDD) 54

2.2.1. Principe de la mesure 54

2.2.2. Dispositif expérimental 55

2.3. Spectroscopie Raman 55

2.4. Spectroscopie infrarouge de réflexion-absorption par modulation de polarisation (PM-IRRAS) 56

2.4.1. Principe de la mesure 56

2.4.2. Préparation des échantillons et dispositif expérimental 57

2.4.3. Outils de détermination des épaisseurs de l'OLDA adsorbée 58

Chapitre III : Cinétique d'adsorption de l'OLDA sur l'acier au carbone : rôle des produits de corrosion 61

1. Suivis cinétiques de l'adsorption de l'OLDA et de la corrosion de l'acier au carbone 63

1.1. Variation du potentiel de corrosion au cours du temps d'immersion 63

1.2. Diagrammes d'impédance : influence du temps et de la température 64

1.3. Analyse de la partie basse fréquence : efficacité inhibitrice de corrosion 66

1.4. Analyse de la partie haute fréquence : variation de la capacité 68

1.5. Reproductibilité des essais 69

1.6. Observations de surface en fonction du temps d'immersion et de température 72

2. Caractérisation *ex situ* de l'OLDA adsorbée sur l'acier 73

2.1. Analyses de surface par spectroscopie Raman 73

2.2. Analyses de surface par PM-IRRAS 75

3. Conclusions 79

Chapitre IV : Effet du milieu corrosif sur la cinétique d'adsorption et les mécanismes d'inhibition de l'OLDA 81

1. Milieu aéré : effet du pH et de la température 83

1.1. Comportement de l'acier en absence et en présence de l'OLDA 83

1.1.1. Diagrammes d'impédance après 140 min d'immersion 83

1.1.2. Tracés des courbes intensité-potentiel 85

1.1.3. Caractérisation des produits de corrosion par spectroscopie Raman 87

1.2. Suivis cinétiques de l'adsorption de l'OLDA par SIE et PM-IRRAS 88

1.2.1. Diagrammes d'impédance au cours du temps d'immersion 88

1.2.2. Variation de la capacité 90

1.2.3. Analyses de surface *ex situ* par PM-IRRAS 91

1.3. Conclusions partielles 93

2. Milieu désaéré : effet d'un agent réducteur d'oxygène et de la température 94

2.1. Protection et mécanismes d'inhibition de l'OLDA 94

2.1.1. Diagrammes d'impédance après 140 min d'immersion 94

2.1.2. Courbes intensité-potentiel 95

2.2. Influence de la température sur la cinétique d'adsorption de l'OLDA 99

2.2.1. Diagrammes d'impédance en fonction du temps d'immersion et de la température 99

2.2.2. Variation de la capacité 100

2.2.3. Analyses de surface *ex situ* par PM-IRRAS 101

2.3. Conclusions partielles 102

3. Conclusions 103

Chapitre V : Influence de l'OLDA sur les spectres d'impédance 105

1. Analyse des relaxations diélectriques de l'OLDA « bulk » par SDD 107

2. Analyse de la réponse de l'OLDA en SIE 110

2.1. Influence de la résistance d'électrolyte 110

2.2. Formalisme de capacité complexe 112

2.3. Influence des variations de température 114

2.3.1. Diagrammes d'impédance en fonction de la température 115

2.3.2. Partie haute fréquence : capacité complexe 116

2.3.3. Partie basse fréquence : capacité de double couche 117

3. Conclusions 122

Conclusions générales et perspectives 123

Annexes 127

Références bibliographiques 131

Introduction

Les circuits des installations industrielles qui utilisent l'eau comme fluide caloporteur requièrent une protection pour éviter les phénomènes d'entartrage et de corrosion afin d'assurer la pérennité des équipements et ainsi éviter des conséquences sanitaires, environnementales et financières considérables, liées par exemple aux arrêts de production pour de la maintenance, au remplacement des structures et aux pertes énergétiques. Les réseaux d'eau, constitués principalement d'acier au carbone, sont sensibles à la corrosion généralisée et localisée. L'impact majeur de la corrosion se traduit par l'affaiblissement des tuyauteries dû à la diminution de leur épaisseur ou à la formation des piqûres qui participent à l'amorçage de fissures. Par ailleurs, la formation d'oxydes de fer peut perturber le bon fonctionnement de l'installation par une obstruction partielle ou totale des circuits.

Depuis plusieurs décennies, l'injection de molécules filmogènes, en particulier des amines filmantes (AF), permet de protéger les installations contre la corrosion généralisée et localisée dans divers secteurs industriels tels que l'énergétique, l'agroalimentaire et le pétrolier. Les amines filmantes sont des molécules à chaînes hydrocarbonées possédant, à leur extrémité, un ou plusieurs groupements polaires aminés capables de s'adsorber à la surface des métaux et des oxydes. Cette affinité avec les surfaces favorise la formation d'une barrière protectrice sur les surfaces métalliques, en particulier, celles en acier au carbone.

Plusieurs interrogations subsistent autour de leur comportement dans les conditions opérationnelles des réseaux, que ce soit au moment de leur injection, en fonctionnement ou à l'arrêt des installations. L'influence des conditions physico-chimiques et thermodynamiques (telles que la concentration, le pH ou la température) sur la formation de la barrière (cinétique d'adsorption) des AF reste encore à élucider. Le rôle de la nature de la surface (acier nu ou oxydé) et le rôle des produits de corrosion qui peuvent se développer simultanément à l'adsorption des AF n'est pas étudié. Enfin, le lien entre les propriétés structurales et celles inhibitrices des AF est à analyser. La réponse à ces questions permettrait d'adapter le traitement d'eau en fonction de l'état de surface pour favoriser l'adsorption efficace des AF, de mieux contrôler la quantité des AF injectées, la durée et la fréquence de l'injection, de sélectionner et/ou de synthétiser des inhibiteurs plus efficaces à l'avenir.

La caractérisation de ces barrières, d'épaisseurs nanométriques, est particulièrement délicate dans les conditions rencontrées dans les circuits industriels. Les techniques électrochimiques, dont la spectroscopie d'impédance (SIE), permettent d'évaluer leur caractère protecteur. Cependant, l'obtention de mesures électrochimiques exploitables en milieu peu conducteur, représentatif des eaux des circuits de refroidissement, ainsi que l'interprétation des données constituent l'un des principaux verrous. La confrontation des résultats électrochimiques avec des analyses de surface permettant de déterminer la structure de la barrière formée sur des surfaces rugueuses et oxydées est un autre verrou afin d'établir un lien entre les propriétés inhibitrices et structurales.

Cette thèse est réalisée en collaboration avec ODYSSEE Environnement qui propose une gestion durable des eaux industrielles à travers l'utilisation de formulations à base d'amines filmantes. Dans ce cadre, le choix de l'AF s'est porté sur la N-oléyl-1,3-propanediamine (OLDA). L'OLDA est très utilisée dans le milieu industriel (circuits de refroidissement, chaudières et centrales nucléaires) mais est, à ce jour, la moins documentée parmi les AF que ce soit par retour d'expériences de son utilisation en industrie ou par des études en laboratoire. Les objectifs de cette thèse sont de suivre *in situ* la cinétique d'adsorption de l'OLDA sur une surface en acier au carbone représentative des réseaux d'eau et d'étudier la structure de la barrière organique en termes d'épaisseur et d'organisation de molécules sur la surface en fonction des conditions expérimentales. De manière plus générale, cette thèse vise également à explorer les potentialités de la SIE pour l'analyse en immersion et en continu des AF dans les installations industrielles. Dans ce but, l'influence de l'OLDA sur les spectres d'impédance a été étudiée dans une gamme large de conditions physico-chimiques (température (25-75 °C), pH, quantité d'oxygène dissous, ions chlorures).

Ce manuscrit est ainsi structuré en cinq chapitres.

Le premier chapitre présente un état de l'art sur les amines filmantes. Leurs propriétés inhibitrices sont décrites en fonction de différents paramètres tels que la concentration, le conditionnement chimique du milieu, la température et le temps. Leurs propriétés structurales sont également évoquées. La dernière partie de ce chapitre est consacrée à la présentation de la SIE, technique d'analyse principale utilisée dans le cadre de ce travail de thèse.

Les matériaux, les conditions expérimentales et les techniques de caractérisation employée sont présentés dans un deuxième chapitre.

Le troisième chapitre est consacré à la mise au point d'une méthodologie pour suivre *in situ* la cinétique d'adsorption de l'OLDA sur la surface d'un acier au carbone par SIE. L'étude est complétée par des analyses de surface *ex situ* par spectroscopie Raman et par spectroscopie infrarouge de réflexion-absorption à modulation de polarisation (PM-IRRAS) ayant pour objectif la caractérisation des produits de corrosion et l'épaisseur de la couche d'OLDA formée sur la surface de l'acier, respectivement.

Le quatrième chapitre est dédié à l'étude de l'effet du milieu corrosif sur la cinétique de l'adsorption et les mécanismes d'inhibition de l'OLDA en s'appuyant sur la méthodologie mise en place. Les conditions expérimentales étudiées ont été choisies en lien avec les conditions opératoires des circuits industriels de refroidissement d'eau et/ou de chaudières *i.e.* pH alcalin, milieu désaéré, peu conducteur et en présence de réducteurs d'oxygène [1].

Le dernier chapitre propose d'analyser la nature de la réponse de l'OLDA en SIE, pour le système OLDA / acier mais aussi pour un système modèle OLDA / or sous l'angle de différents formalismes. L'étude est complétée par des mesures diélectriques de l'OLDA « bulk » par spectroscopie diélectrique dynamique (SDD). Enfin, le lien qui peut exister entre la réponse du système électrochimique acier / OLDA / électrolyte en SIE et la structure de la couche de l'OLDA adsorbée est discuté.

Une conclusion générale qui rappelle les points importants des différents chapitres et les perspectives à l'issue de ce travail figurent à la fin du manuscrit.

Chapitre I

Etat de l'art

Sommaire

1. Contexte industriel 6
1.1. Corrosion des aciers au carbone 6
1.2. Conséquences des phénomènes de corrosion 7
2. Les amines filmantes comme inhibiteurs de corrosion 8
2.1. Généralités 8
2.2. Retours d'expériences sur l'utilisation des amines filmantes dans l'industrie 11
2.3. Propriétés inhibitrices de corrosion des amines filmantes 14
2.4. Propriétés structurales des barrières protectrices des amines filmantes 22
2.5. Corrélation des propriétés inhibitrices et structurales des barrières des AF 27
3. Caractérisation des couches minces organiques par SIE 28
3.1. Ajustement par des circuits électriques équivalents 28
3.2. Elément à phase constante (CPE) 32
3.3. Formalisme de capacité complexe 35
4. Les interrogations industrielles et les défis scientifiques/techniques rencontrés 38

1. Contexte industriel

1.1. Corrosion des aciers au carbone

Le mot « corrosion » fait référence à la dégradation d'un métal par son environnement. La corrosion est un processus électrochimique. L'oxydation du métal désigne la réaction anodique, tandis que la réduction d'une espèce oxydante telle que l'oxygène constitue la réaction cathodique. Sur une surface métallique, les réactions anodique et cathodique se produisent simultanément à différents endroits de la surface. En milieu neutre et en présence d'oxygène, les processus de corrosion incluent un transfert de charge et un transport de matière lié à la diffusion de l'oxygène dissous.

Les aciers au carbone sont constitués principalement de fer. Ce dernier n'étant pas stable thermodynamiquement est soumis au phénomène de corrosion [2, 3]. La corrosion de l'acier, pour des milieux neutres/alcalins en présence d'oxygène dissous (Fig. **I.1**) est décrite par les réactions anodique (**I.1**) et cathodique (**I.2**) conduisant à la formation d'oxydes/hydroxydes de fer.

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-} \qquad \textbf{I.1}$$

$$O_2 + 2H_2O + 4e^{-} \rightarrow 4HO^{-} \qquad \textbf{I.2}$$

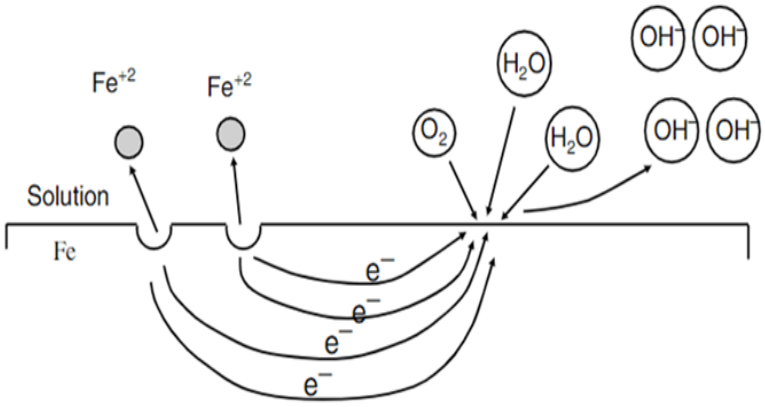


Fig. I.1 Réactions électrochimiques se produisant sur différents endroits de la surface de fer dans une solution neutre ou alcaline [4].

Différentes phases d'oxydes/hydroxydes de fer peuvent se former en fonction principalement de la température, du pH et du taux d'oxygène dans le milieu. En absence d'oxygène et d'autres espèces oxydantes, la seule réaction cathodique possible est la réduction de l'eau. Ces conditions physico-chimiques sont trouvées dans les circuits secondaires des centrales nucléaires (275 °C, milieu réducteur, pH alcalin) [5]. Le fer s'oxyde en magnétite selon la réaction

I.3. La surface de l'acier au carbone se recouvre donc d'une couche de magnétite dont la stabilité assure une première protection.

$$3Fe + 4H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 4H_2 \qquad \textbf{I.3}$$

Les matériaux de toute installation industrielle qui utilise l'eau comme fluide caloporteur (chaudières, circuits de refroidissement, les raffineries de pétrole, centrales nucléaires) subissent différents types de dégradation dont la corrosion localisée, la corrosion-érosion ou alors la corrosion généralisée. Cette dernière, très fréquente dans les réseaux d'eau, se présente comme une dégradation plus ou moins uniforme de la surface du matériau accompagnée par une perte généralisée du métal due à l'oxydation. La corrosion se produit pendant le fonctionnement de l'installation mais aussi lors des arrêts effectués en cas de maintenance ou de réparation. En ce qui concerne les circuits secondaires des réacteurs à eau pressurisée (REP), lors d'un arrêt de tranche pour des raisons de maintenance, les phénomènes de corrosion relevés sont principalement la corrosion généralisée et la corrosion localisée. La première est déclenchée par les entrées d'air et de dioxyde de carbone dans les parties humides lors des maintenances [6]. L'oxygène interagit avec les surfaces si l'humidité relative est supérieure à 30-40 %. Le dioxyde de carbone entraîne la diminution du pH par carbonatation ce qui favorise la dissolution de fer. La corrosion localisée ou par piqûre est causée par les différences locales de concentration en oxygène situées entre les zones immergées et les zones à l'air [7]. Dans ces conditions de non stabilité de la couche d'oxyde protectrice, les risques de corrosion sont accrus.

1.2. Conséquences des phénomènes de corrosion

En fonctionnement, un des risques de la corrosion généralisée est l'affaiblissement des tuyauteries dû à la diminution de leur épaisseur à cause de la perte du métal. De plus, la corrosion des aciers au carbone conduit aux phénomènes de dissolution. Les particules d'oxydes de fer et de fer soluble dans l'eau des circuits sont transportées et peuvent précipiter sur différentes parties des installations. Le dépôt des particules peut entraîner non seulement une diminution du transfert thermique mais aussi une obstruction partielle ou totale des circuits en augmentant ainsi les risques de fissuration des tuyauteries. De plus, les appareils de surveillance en ligne peuvent être également perturbés. En ce qui concerne la corrosion à l'arrêt, les conséquences sont liées principalement à la corrosion par piqûre qui agit comme un amorceur de fissures et qui diminue ainsi la durée de vie des composants. En outre, la dissolution et le transport des produits de corrosion peuvent allonger la phase de purge avant redémarrage pour atteindre les

exigences de qualité de l'eau. Ces conséquences entraînent des coûts dits « directs » liés au remplacement des composants des circuits, la réparation et la maintenance. D'autres coûts « indirects » résultent de la perte des produits due aux fuites des tuyauteries, de la contamination des produits ou alors de l'allongement des phases de purges. Le coût total de la corrosion, dans les pays industrialisés, est estimé entre 2 et 4 % du P.N.B [8]. De nombreuses stratégies sont donc développées afin d'éviter et/ou de limiter les conséquences des phénomènes de corrosion. Il est ainsi possible de modifier le matériau lui-même (utilisation d'alliages plus résistants à la corrosion), de modifier la surface du matériau (revêtement organique ou inorganique) ou de modifier l'environnement avec lequel le matériau est en contact (ajustement du pH, injection de réducteurs d'oxygène, de dispersants pour lutter contre les dépôts des particules d'oxydes et utilisation d'inhibiteurs de corrosion).

La partie suivante se propose d'introduire la notion d'inhibiteurs de corrosion et particulièrement des amines filmantes qui constituent le sujet de ce travail de recherche. Les amines filmantes seront traitées dans un premier temps dans un cadre industriel. Dans un deuxième temps, les mécanismes de protection contre la corrosion de ces types d'inhibiteurs seront discutés. Puis, l'utilisation de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) pour la caractérisation et l'analyse des propriétés des inhibiteurs de corrosion sera abordée. Enfin, les interrogations et les problématiques qui subsistent aujourd'hui autour de cette technologie seront exposées.

2. Les amines filmantes comme inhibiteurs de corrosion

2.1. Généralités

La définition d'un inhibiteur de corrosion selon la norme ISO 8044 est la suivante : « Substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité, et qui entraîne une diminution de la vitesse de corrosion sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif » [9]. Un inhibiteur de corrosion doit donc vérifier les exigences suivantes :

- diminution de la vitesse de corrosion d'un métal sans en affecter ses propriétés (principalement mécaniques) ;
- stabilité vis-à-vis d'autres constituants du milieu ;
- stabilité aux températures d'utilisation ;
- efficacité à faible concentration.

Le rôle d'un inhibiteur est de limiter l'accès des espèces agressives à la surface métallique en isolant la surface métallique de l'environnement corrosif ou en bloquant les sites réactifs. Les mécanismes d'action se résument comme [10] :

- l'interposition d'une barrière entre le métal et l'environnement corrosif ;
- le renforcement d'une barrière préexistante (oxydes/hydroxydes) ;
- la formation d'une barrière par l'interaction de l'inhibiteur et des espèces de l'environnement corrosif.

Les inhibiteurs de corrosion utilisés avant 1960 sont principalement des inhibiteurs inorganiques tels que les chromates, les nitrites, les molybdates ou les sels de zinc. Les chromates et les nitrites sont classifiés comme produits toxiques. La recherche est concentrée aujourd'hui autour des composés « écologiques et économiques » [11] comme montré sur la Fig. **I.2**.

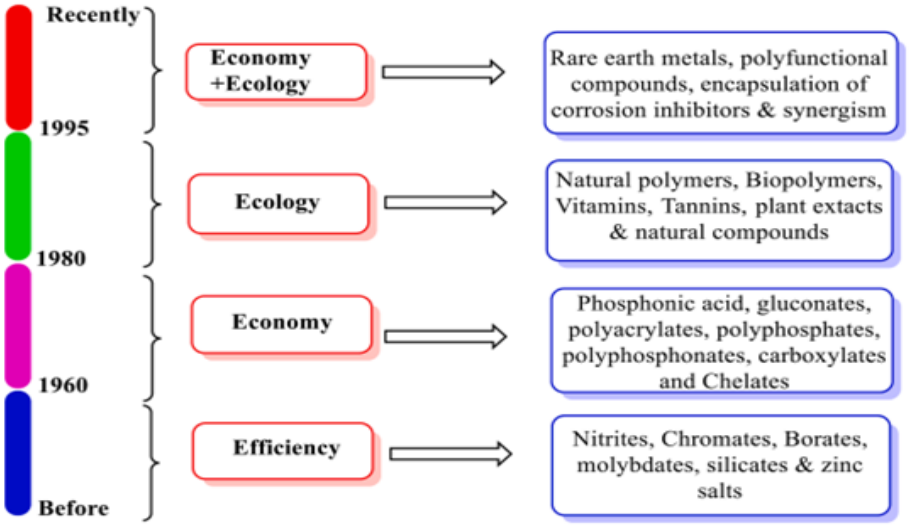


Fig. I.2 Ordre chronologique des inhibiteurs de corrosion et stratégies d'inhibition de la corrosion [11].

Les amines filmantes (AF) sont une classe d'inhibiteurs de corrosion souvent employées en milieu neutre et alcalin. Dès 1960, la recherche menée par Fujii et Aramaki [12] a montré que les AF peuvent inhiber la corrosion des aciers au carbone dans l'eau de mer, avec une concentration optimale de 200 $mg.kg^{-1}$. La première utilisation, rapportée dans la littérature, d'une AF dans un système industriel aurait eu lieu, en 1954, en ex-URSS [13].

La formule générale des amines filmantes est donnée ci-dessous (**I.4**).

$$R_1 - [-NH - R_2 -]_n - NH_2 \qquad \textbf{I.4}$$

avec R_1, une chaîne hydrocarbonée aliphatique contenant entre 8 et 22 atomes de carbone, R_2 une chaîne hydrocarbonée plus courte avec 1 à 4 atomes de carbone et *n* un nombre entier compris entre 0 et 7 [14]. Les AF s'adsorbent sur les surfaces métalliques *via* leur tête polaire azotée tandis que leur chaîne hydrocarbonée apolaire forme une couche protectrice en séparant le métal de l'environnement corrosif. A ce jour, les AF disponibles sur le marché sont la N-oléyl-1,3-propanediamine (OLDA) et l'octadécylamine (ODA) dont les structures sont montrées sur la Fig. **I.3**.

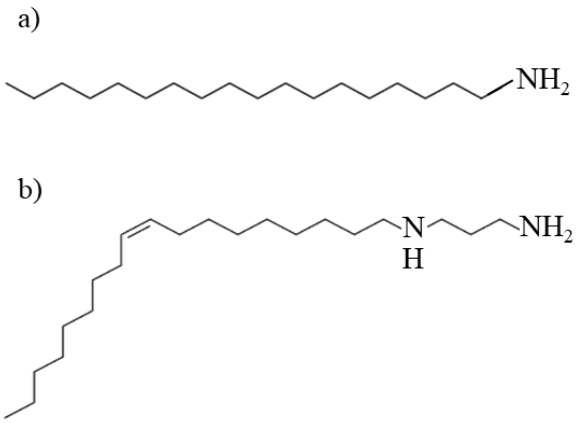


Fig. I.3 Structures chimiques de a) l'octadécylamine (ODA) ($C_{18}H_{39}N$) et b) la N-oléyl-1,3-propanediamine (OLDA) ($C_{21}H_{44}N_2$).

Ces molécules, peu solubles dans l'eau, sont injectées sous forme de sel ou d'émulsion. Les formulations commerciales les plus connues contenant l'OLDA sont l'ODYVAP et la Cetamine® fournies par ODYSSEE Environnement et Kurita Water Industries Ltd., respectivement. La plus connue à base d'ODA est l'ODACON®, produite par REICON [15]. D'autres formulations sont FINEAMIN, HELAMIN ou encore le Steamate PAS. La composition exacte de ces formulations est confidentielle ce qui rend difficile la comparaison directe des différentes études faisant référence à ces produits. Les AF sous leurs formes protonées (ODA : $pKa_{25\,°C} = 10,6$; OLDA : $pKa_{25\,°C} = 10,6$ et $pKa_{25\,°C} = 8,4$[1] [16]) possèdent un caractère tensioactif cationique.

Dans la suite de cette partie, quelques retours d'expériences sur l'utilisation de ces deux amines filmantes dans les installations industrielles (tous types confondus) seront présentés par ordre chronologique.

[1] Valeurs théoriques.

2.2. Retours d'expériences sur l'utilisation des amines filmantes dans l'industrie

En 1992, Moran de Concorde Chimie France [17] a montré à travers des essais effectués à l'usine d'électricité de Polaniec que les produits à base d'AF peuvent être employés dans les chaudières haute pression comme substituants efficaces des traitements phosphates-hydrazine. Le choix des AF a été basé sur les travaux de thèse de Duprat [18] en 1981 et Moran [19] en 1984 qui ont montré, dans des conditions de laboratoire, l'utilité des AF comme inhibiteurs de corrosion efficaces. En 1996, Chaussec *et al*. [20, 21] ont montré l'utilisation et l'efficacité des AF pour d'alliages d'acier au carbone et d'aluminium 7022. Enfin, Lafont *et al*. [22] ont rapporté l'effet positif des AF sur une surface d'acier au carbone recouverte de produits de corrosion et donc leur utilisation dans le cas des circuits industriels corrodés. Les études précédentes, menées principalement à l'aide de techniques électrochimiques, ont montré la formation d'une couche protectrice d'AF sur les surfaces et ainsi la diminution de la vitesse de corrosion.

D'autres études ont été publiées plus récemment. Ainsi, en 2006, Chernyshev *et al*. [23] ont rapporté la préservation en discontinu (pendant une période définie de l'année) des surfaces des chaudières (90-95 °C) avec une émulsion d'ODA à 200-250 $mg.kg^{-1}$. L'utilisation de l'ODA a diminué les processus de corrosion. La vulnérabilité du système a été ainsi réduite. L'adsorption des AF sur les surfaces provoque la libération des anions tels que les chlorures présents dans les couches d'oxydes. Cet effet observé dans l'industrie est lié à un effet « détergent » des AF dû à leur caractère tensioactif. En 2012, Topp *et al.* [24] ont comparé un traitement à base d'OLDA avec un traitement aux phosphates. Les auteurs ont constaté que le coefficient de transfert thermique augmente de 80 % pour le traitement à l'OLDA. De plus, ils ont noté que les couches de magnétite (Fe_3O_4) / hématite (Fe_2O_3) formées sont plus homogènes et fines après le traitement à l'OLDA qu'après le traitement aux phosphates. Les mêmes conclusions ont été tirées en 2015, par Ryzhenkov *et al*. [25] concernant la réduction des processus de corrosion pendant les périodes de maintenance, l'amélioration de l'efficacité énergétique en éliminant les dépôts accumulés sur les surfaces des chaudières et turbines (Fig. **I.4**) ainsi que la réduction de la consommation énergétique des centrales électriques.

En 2016, Wagner *et al*. [26] ont rapporté la préservation d'une centrale électrique (800 MWe) en utilisant l'ODA sous forme du produit commercial ODACON® en deux phases d'injection. L'inspection visuelle du condenseur après la première phase a montré des surfaces plus propres qu'avant le traitement. De plus, la lente augmentation de la conductivité pendant la deuxième phase d'injection des AF suggère une bonne protection de la surface ainsi que l'élimination des dépositions et des ions chlorures de la surface pendant la première phase. En 2016, à l'aide des calculs de mécanique des fluides (Computational Fluid Dynamics (CFD)), Rudolph

et al. [27] ont signalé que les AF réduisent la quantité de dépôts de produits de corrosion dans les générateurs de vapeur ainsi que la taille des particules de produits de corrosion transportées. En 2017 et 2018, Smith *et al*. [28, 29] ont confirmé la présence des molécules d'OLDA dans la centrale électrique de Connah's Quay par différentes techniques telle que le dosage de la concentration résiduelle par la méthode du rose Bengale et des analyses par spectroscopie de photoélectrons X (XPS) réalisées *ex situ* sur des coupons placés dans les différents composants de la centrale et pour des températures allant jusqu'à 500 °C (phase vapeur). Enfin, en 2021, Hoenig *et al*. [30] ont quantifié les bénéfices techniques et commerciaux des traitements aux AF. Les résultats de l'étude suggèrent une augmentation de l'efficacité de 0,3 % à 1,1 %, une diminution de la consommation d'eau et 10-40 % de réduction des coûts totaux des échangeurs thermiques en raison d'une maintenance réduite.

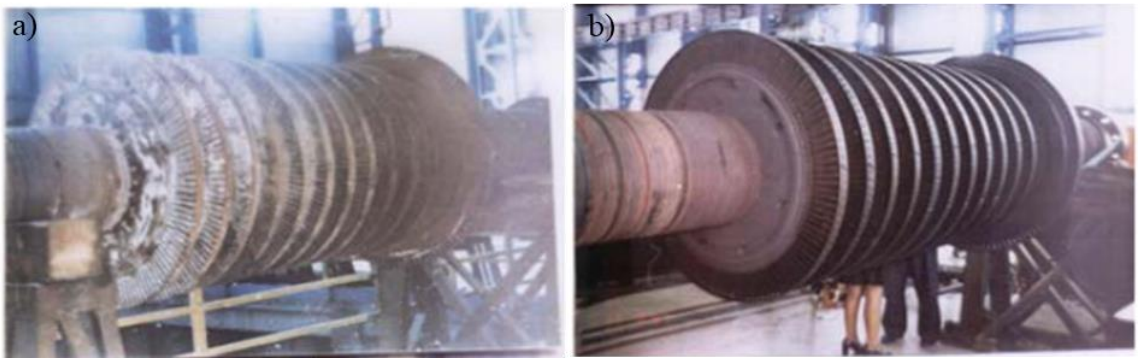


Fig. I.4 Rotor de turbine de 200 MWe d'une centrale électrique russe avant et après conservation en utilisant les AF [25].

2.2.1. Injection des AF dans les circuits eau / vapeur

Les AF peuvent être injectées dans les eaux de chaudières ou de procédés industriels pour assurer une protection continue ou bien utilisées comme protection temporaire pendant un intervalle de temps plus ou moins long où l'installation est sensible à la corrosion (conservation à l'arrêt du circuit secondaire des REP par exemple).

La première injection d'ODA dans les centrales nucléaires est mentionnée dans les années 1980 en Russie. Aucune donnée n'est disponible excepté le fait que les résultats d'injection auraient été positifs. En 1988, en Arménie, deux centrales WWER-440 ont été arrêtées en urgence avec un conditionnement à 2 % d'ODA (20 $g.kg^{-1}$) sous forme d'une émulsion aqueuse [31]. L'injection a été réalisée à quasi pleine puissance (420-430 MWe) pendant 100 h pour l'unité 1 et 160 h pour l'unité 2. Lors de la réouverture en 1995, la qualité de la chimie d'eau a été jugée satisfaisante et la réduction de la vitesse de corrosion a été estimée entre 80-85 % par des techniques électrochimiques dont les résultats n'ont pas été pas publiés. En 2011, AREVA GmbH a assuré pour la première fois l'injection de l'ODA dans une centrale nucléaire à

Almaraz (Unité 1, 1040 MWe) en Espagne en préparation de l'arrêt annuel prévu [32] et selon un protocole breveté par Ramminger *et al*. [33]. L'injection a été effectuée par étapes sur 3 semaines lorsque la centrale était en pleine puissance de fonctionnement. Aucune dégradation thermique de l'ODA n'a été observée (T = 280 °C) et les résultats positifs ont conduit à 8 applications d'ODA, entre 2011-2016, avant arrêt de tranche dans les deux unités de la centrale (Almaraz 1 et 2). Enfin, en 2015, la centrale d'Embalse en Argentine a été conditionnée à l'ODA par AREVA GmbH pour un arrêt de 3 ans [34].

Plusieurs paramètres doivent être contrôlés avant l'injection tels que la compatibilité au milieu, la solubilité, la stabilité thermique, le coefficient de partage eau/vapeur[2] et pendant l'injection, la concentration, la conductivité cationique et la quantification des impuretés [6]. L'injection se réalise dans un point du circuit avec un débit suffisamment élevé pour éviter l'accumulation des AF en surface. Si les paramètres ne satisfont pas aux exigences définies, l'injection doit être arrêtée, le circuit purgé et les paramètres stabilisés de nouveau [33]. Un des paramètres critiques à surveiller est la concentration en AF. Le dosage moyen rapporté varie entre 0,5 et 10 $mg.kg^{-1}$ pour garantir une protection satisfaisante [15]. Le dosage est ajusté de manière à ce qu'une faible quantité d'amines soit détectée dans l'eau et que sa concentration soit stable en différents points du circuit. Un surdosage des AF peut conduire à des précipitations qui peuvent bloquer les tuyauteries. La quantification des AF en industrie est principalement réalisée par la complexation de ces molécules par le méthylorange ou bien par la méthode du rose Bengale décrite en 2011 par Stiller *et al.* [35]. D'autres techniques comme la complexation par une éosine colorée [36], par « paper spray mass spectroscopy » (PS-MS) [37] ou encore par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse à haute résolution (LC-HRMS) [38] ont été décrites dans la littérature en 2015, 2016 et 2020, respectivement.

Dans l'industrie, la présence des AF sur les surfaces métalliques est généralement mise en évidence par le test de la goutte d'eau. L'adsorption des AF sur les surfaces formerait un film hydrophobe qui se manifesterait par un angle de contact, entre la goutte d'eau et la surface, supérieur à 90 degrés. Cependant, les oxydes trouvés dans les circuits eau/vapeur montrent également un caractère hydrophobe rendant ce moyen de vérification peu fiable.

[2] Le coefficient de partage eau/vapeur, donné pour une température et pression constante, décrit le rapport entre l'activité de l'espèce chimique dans la phase vapeur et l'activité de cette même espèce dans la phase liquide.

2.3. Propriétés inhibitrices de corrosion des amines filmantes

2.3.1. Influence de la concentration

La concentration des AF en solution a un effet direct sur l'efficacité inhibitrice de ces molécules. La concentration optimale d'un inhibiteur organique, compte-tenu de son caractère tensioactif, est souvent assimilée à la concentration micellaire critique (CMC). Cette dernière correspond à la concentration à partir de laquelle les molécules tensioactives s'auto-organisent spontanément sous forme de micelles. Cette organisation cherche à diminuer la surface de contact entre les chaînes apolaires et le solvant polaire (eau). Il existe une température de Krafft pour laquelle la CMC est égale à la solubilité du tensioactif. La température de Krafft est considérée comme étant la température minimale de formation de micelles (Fig. **I.5a**). Il est probable d'être dans des conditions où la formation des micelles n'est pas possible et dans ce cas il y aura directement précipitation du tensioactif. La CMC d'un tensioactif dépend de plusieurs paramètres tels que la température, le pH et la force ionique de la solution mais aussi la longueur de la chaîne carbonée de la molécule.

Selon Malik *et al*. [39], pour une concentration inférieure à la CMC, une adsorption minimale des molécules est observée, ce qui conduit à une protection anticorrosion partielle. A partir de la CMC, la surface est couverte par une ou plusieurs monocouches et la protection contre la corrosion est optimale. Toute quantité additionnelle ajoutée dans la solution au-dessus de la CMC entraîne la formation de micelles ou couches adsorbées supplémentaires ce qui conduit à une invariabilité des densités de courant comme illustré sur la Fig. **I.5b**.

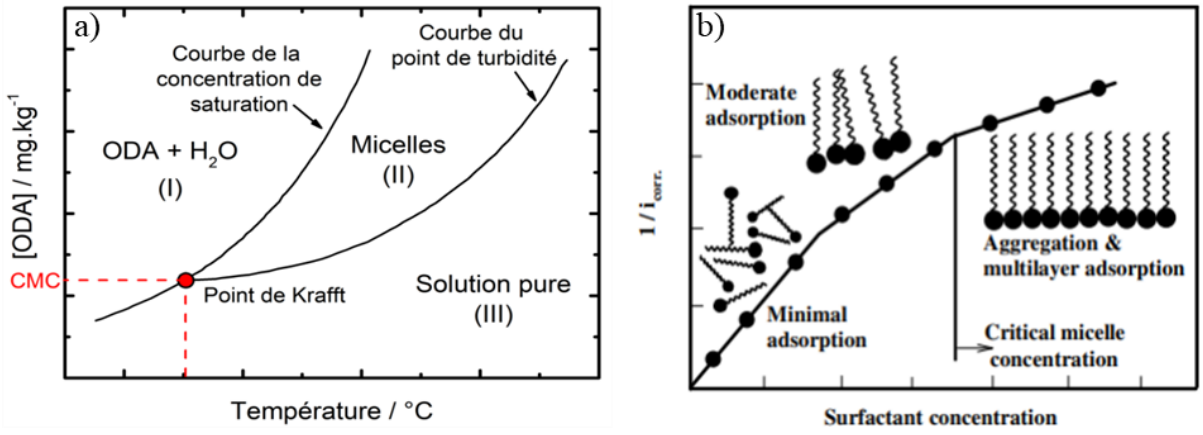


Fig. I.5 a) Schématisation du diagramme de phase pour le système ODA / eau [7]. b) Représentation schématique de l'influence de la concentration du tensioactif sur l'inhibition de la corrosion [39].

En ce qui concerne les CMC de l'ODA ou de l'OLDA, il n'y a pas de consensus dans la littérature. La solubilité théorique de l'OLDA, également considérée comme la CMC, dans l'eau ($pH_{25°C}$ = 7) est calculée à 36 $mg.kg^{-1}$ telle que rapportée par European Chemicals Agency (ECHA) [16]. Cependant, Bohnsack [40] rapporte une CMC de 3-4 $mg.kg^{-1}$. Mao *et al.* [41] ont mesuré une CMC de l'ODA à 1,35 $g.L^{-1}$, par des techniques électrochimiques, à 75 °C dans une solution acide ($pH_{25°C}$ = 4,2). Cette concentration semble élevée par rapport aux concentrations habituellement utilisées dans l'industrie pour une protection optimale (quelques $mg.kg^{-1}$). L'augmentation de la température et un pH acide peuvent favoriser la solubilité d'ODA dans l'eau et augmenter donc la valeur de la CMC.

D'autres auteurs ont étudié l'influence de la concentration des AF sans faire mention de la CMC mais par le biais de l'efficacité inhibitrice des molécules qui est souvent évaluée par des techniques électrochimiques. La comparaison du comportement à la corrosion d'un métal avec et sans inhibiteurs en solution permet d'estimer l'efficacité inhibitrice et d'identifier ainsi les conditions physico-chimiques, dont la concentration, pour lesquelles l'efficacité serait maximale.

En 1981, Duprat *et al*. [42] ont étudié l'influence de la concentration (375-1250 $mg.kg^{-1}$) d'un mélange d'oléylamine et d'acide aminométhylphosphonique sur l'efficacité inhibitrice pour un acier de type XC35. Une efficacité inhibitrice maximale de 82 % a été atteinte pour une concentration de 500 $mg.kg^{-1}$ déterminée par des courbes de polarisation dans un milieu de 3 %m. de NaCl à température ambiante. Au-delà de cette valeur, l'efficacité inhibitrice a diminué légèrement à 79 %. En 2003, Rohani-Rad *et al*. [43] ont étudié l'effet de la concentration de l'ODA sur la surface d'un échangeur de chaleur (acier au carbone) à 140 °C et $pH_{25°C}$ = 8,3 par des mesures potentiostatiques dans un dispositif semi-industriel. Dans cette étude, la concentration optimale de l'ODA était de 0,2 $mg.kg^{-1}$ et pour des concentrations plus importantes (jusqu'à 3 $mg.kg^{-1}$), l'efficacité inhibitrice était constante à 96 %. En 2018, Pensini *et al*. [44] ont rapporté la même masse adsorbée de deux formulations différentes (2 % OLDA + CHA/DEAE[3]) sur une surface d'acier inoxydable pour deux concentrations 25 $mg.kg^{-1}$ et 2500 $mg.kg^{-1}$ et donc la même inhibition de la corrosion. Les analyses ont été réalisées par microbalance à quartz (QCM-D) et spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) à 25 °C et pour un $pH_{25°C}$ = 9 ajusté par NaOH. En 2018 également, Baux [7] a tiré les mêmes conclusions concernant la concentration de l'ODA sous forme d'ODACON®, résultats montrés sur la Fig. **I.6**. Pour des films protecteurs formés à 80 °C, $pH_{25°C}$ = 10 pendant 30 min et analysés à température ambiante par SIE, l'efficacité inhibitrice maximale était de 90 % pour

[3] La cyclohexylamine (CHA) et la diéthylamino-éthanol (DEAE) sont des amines alcalinisantes.

une concentration de 50 mg.kg^{-1}. L'augmentation de la concentration jusqu'à 100 mg.kg^{-1} n'a pas entraîné une amélioration de l'efficacité. Des conclusions similaires ont été tirées en 2020 par Ma *et al*. [45]. Les auteurs ont étudié par des courbes de polarisation l'influence de la concentration d'un polymère formé par la réticulation de l'ODA et la β-cyclodextrine sur l'efficacité inhibitrice d'un acier au carbone de type #20 M à 40 °C. Une efficacité maximale de 93 % a été atteinte pour une concentration de 120 mg.kg^{-1}.

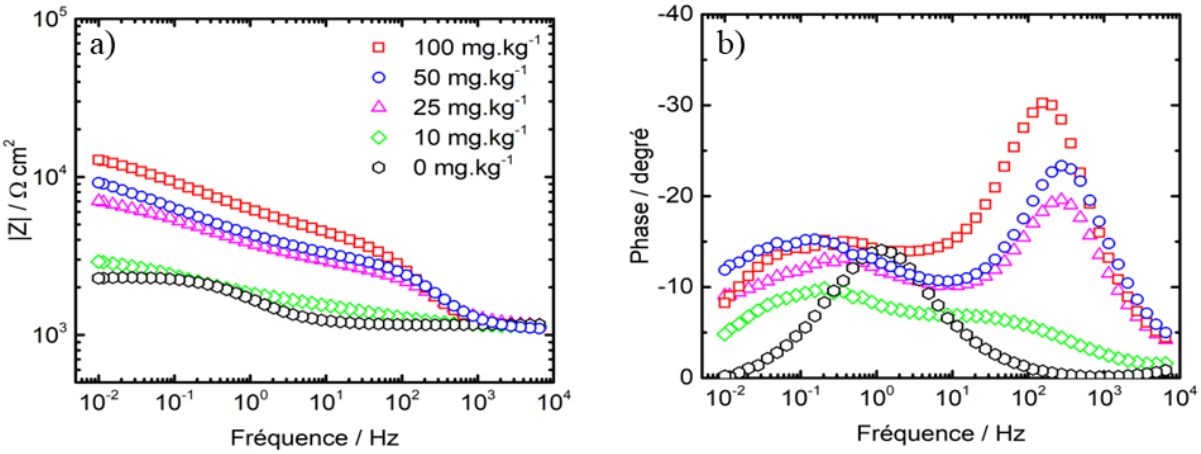


Fig. I.6 Diagrammes d'impédance en coordonnées de Bode a) module et b) phase, obtenus pour l'acier au carbone P275 traité avec différentes concentrations en ODA pendant 30 min, à 80 °C / $pH_{25°C}$ = 10 / milieu aéré / **Ω** = 500 tr.min^{-1}. Diagrammes obtenus à 25 °C après 2 h d'immersion dans une solution de 10^{-3} M de Na_2SO_4 [7].

Même si la comparaison directe des exemples donnés n'est pas possible due à la diversité des substrats, des AF sous forme de formulations industrielles, des conditions physico-chimiques et des techniques d'analyse, les résultats convergent à la même conclusion : l'efficacité inhibitrice maximale des AF est atteinte pour une concentration considérée comme optimale et toute autre augmentation de cette dernière n'améliore pas l'efficacité. Cette concentration optimale est plus élevée dans des conditions de laboratoire (environ 100 mg.kg^{-1}) que pour les applications industrielles (0,5-10 mg.kg^{-1}). Enfin, la CMC des AF (ODA ou OLDA) n'est pas réellement connue pour les conditions de fonctionnement des installations industrielles.

2.3.2. Influence du conditionnement chimique

Cette partie se propose d'exposer l'influence du conditionnement chimique, notamment des ions chlorures, du pH et d'oxygène dissous sur le mode d'action et l'efficacité des AF.

En 1999, Bäβler *et al.* [46] ont étudié l'effet de l'ODA ($[ODA]_{initiale}$ = 200 mg.kg^{-1}) sur la corrosion localisée induite par des ions chlorures (10^{-2} M NaCl) dans une solution désaérée à $pH_{25°C}$ = 5,6 et pour deux températures (150 °C et 250 °C). Les résultats obtenus par des

mesures électrochimiques soulignent qu'en présence d'ODA une couche dense de magnétite se formerait au lieu d'une couche d'oxyde de fer poreuse.

En 2002, Banica *et al*. [47] ont étudié l'influence de l'hydrazine et de l'oxygène dissous sur l'efficacité de l'ODA ($[ODA]_{initiale}$ = 50 $mg.kg^{-1}$) pour la protection d'un acier au carbone à 200 °C et 250 °C. Les auteurs ont conclu, à partir du tracé de courbes de polarisation et des mesures de la quantité de fer dissous, qu'une meilleure efficacité est obtenue pour une solution conditionnée avec de l'hydrazine à 350 $mg.kg^{-1}$. La présence d'oxygène pour des concentrations inférieures à 100 $mg.kg^{-1}$ aux températures étudiées induirait la dissolution du fer et ainsi l'acidification du milieu, empêchant la formation d'une couche d'oxyde protectrice. Pour ces dernières conditions, l'ODA ne formerait pas un film efficace. L'adsorption de l'ODA serait donc plus favorable en présence d'une couche d'oxyde protectrice, comme formée en présence de l'hydrazine. En 2016 et 2017, Jäppinen *et al*. [48, 49] ont étudié l'influence de l'ODA pour la protection d'un acier au carbone dans un milieu désaéré à $pH_{25°C}$ = 9,2 ajusté par NH_3 à deux températures (228 °C et 300 °C). La vitesse de corrosion, déterminée par des mesures de SIE et de pertes de masse, a été réduite d'un facteur deux en présence d'ODA, pour les deux températures. L'ajout de l'ODA au début de l'expérience (surface nue de l'acier) ou après une période de pré-oxydation de l'acier ne change pas les résultats obtenus.

En 2018, Baux [7] a étudié l'influence du pH sur l'efficacité inhibitrice de l'ODA. Les films d'ODA ($[ODA]_{initiale}$ = 100 $mg.kg^{-1}$) ont été formés sur de l'acier au carbone à 80 °C, pendant 30 min et analysés à température ambiante par SIE, à différents $pH_{25°C}$ allant de 7 à 11, en milieu aéré (Fig. **I.7**). L'auteur a constaté que l'efficacité inhibitrice augmente jusqu'à $pH_{25°C}$ = 10 et diminue à $pH_{25°C}$ = 11. Ce comportement pourrait être lié à la valeur de $pKa_{25°C}$ de l'ODA ($pKa_{25°C}$ = 10,6). L'ODA sous forme déprotonée s'adsorberait moins bien que l'ODA sous forme protonée. Avazbaeva *et al*. [50] ont mis en évidence l'incapacité de l'ODA à former un film à pH acide ($pH_{25°C}$ entre 3,5 et 7) due à la forte affinité de la tête polaire avec l'eau. Une deuxième hypothèse proposée par l'auteur serait la formation de couches mixtes ODA/produits de corrosion qui diminuerait la performance inhibitrice de l'ODA. En 2020, De Seranno *et al.* [51] ont étudié l'efficacité de l'OLDA ($[OLDA]_{initiale}$ = 5 $mg.kg^{-1}$) sur l'alliage NiCrMoV/acier à 90 °C en milieu acide ajusté par de l'acide acétique. Les auteurs ont conclu que même si la présence d'OLDA n'avait pas d'influence sur les mécanismes des réactions électrochimiques, il semble qu'elle perturbe l'accessibilité des sites actifs pour les réactions redox, ce qui abaisse à la fois la dissolution anodique et la fragilisation par hydrogène.

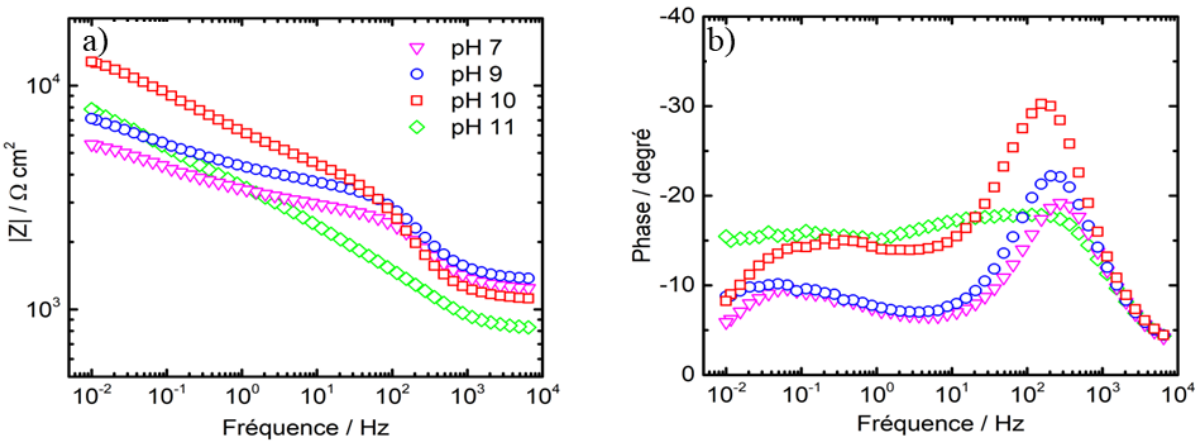


Fig. I.7 Diagrammes d'impédance en coordonnées de Bode a) module et b) phase obtenus pour l'acier au carbone P275 traité à l'ODA à 80 °C pendant 30 min, $pH_{25°C}$ compris entre 7 et 11, en milieu aéré, **Ω** = 500 tr.min^{-1}. Diagrammes obtenus à 25 °C après 2 h d'immersion dans une solution de 10^{-3} M de Na_2SO_4 [7].

Enfin, en 2020 également, Weerakul *et al*. [52] ont observé à l'aide d'expériences en boucle d'eau à recirculation à 140 °C (phénomène de corrosion-érosion) que l'ajout d'OLDA réduit plus significativement la vitesse de corrosion de l'acier que l'ajout d'une amine alcalinisante (cyclohexylamine (CHA)) et d'hydroxyde d'ammonium. L'injection d'OLDA avant la CHA conduit à une meilleure adsorption de l'OLDA que l'ajout d'un mélange OLDA/CHA. Les mesures ont été menées par une sonde de résistance électrique *in situ* qui permet de suivre la perte de masse d'un métal. Les résultats ont été confrontés avec les mesures de concentration de l'OLDA par la méthode du rose Bengale.

2.3.3. Influence de la température

En 2000, Ge *et al.* [53] ont déterminé les conditions pour obtenir une protection optimale d'un acier au carbone. Les valeurs de résistance de polarisation les plus élevées ont été obtenues pour une température de 220 °C, 1 h de traitement de l'acier au carbone avec 25 mg.kg^{-1} d'ODA dans une solution désaérée à $pH_{25°C}$ compris entre 9 et 9,5 (ajusté par NaOH). En 2005, Bommersbach *et al*. [54] ont étudié l'effet d'un mélange d'amine tertiaire / acide carboxylique sur la protection d'un acier en fonction de la température (20-80 °C). La formulation exacte de l'inhibiteur n'est pas donnée. Pour une faible concentration (0,5 %m.), l'efficacité inhibitrice du mélange diminue au-delà de 60 °C due à une accélération de la cinétique de corrosion de l'acier (Fig. **I.8**). En augmentant la concentration, jusqu'à 5 %m. le mélange est efficace jusqu'à 80 °C.

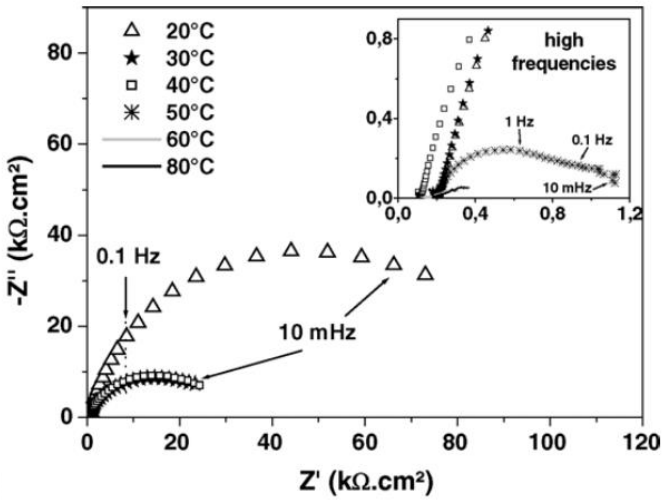


Fig. I.8 Diagrammes d'impédance en coordonnées de Nyquist pour un acier au carbone dans une solution avec 0,5 %m. d'inhibiteur à différentes températures. Vitesse de rotation de l'électrode : 1600 tr.min^{-1} [54].

En 2020, Baux *et al*. [55] ont investigué le rôle protecteur de l'ODA, en milieu désaéré en présence de 1 mg.kg^{-1} d'hydrazine, pour un $pH_{25°C}$ = 9,6 ajusté par l'éthanolamine et l'ammoniaque, pour trois températures 120 °C, 220 °C et 275 °C (à la pression de vapeur saturante à la température d'essai). Les films ont été formés dans les conditions mentionnées et analysés à température ambiante par SIE. Pour une concentration d'ODA de 2 mg.kg^{-1} et 168 h de traitement, le film n'a pu être mis en évidence que pour une température de 120 °C. A 220 °C, il était nécessaire d'augmenter la concentration d'ODA jusqu'à 25 mg.kg^{-1} et de diminuer le temps de traitement à 2 h afin de montrer la présence d'un film. Le traitement de l'acier avec l'ODA (2 mg.kg^{-1}) à 275 °C a été réalisé en phase vapeur. En tenant compte du coefficient de partage de l'ODA entre la phase liquide et la phase vapeur, la concentration en ODA est proche de 6,5 mg.kg^{-1} en phase vapeur en supposant une adsorption minimale sur les parois de l'autoclave et pas de dégradation de la molécule dans ces conditions. Il a été observé par SIE qu'entre 2 h et 24 h de traitement, la réponse du film d'ODA à haute fréquence était manquante. Ceci a été attribué à la dégradation de la molécule à cette température, confirmé par le dosage de l'ODA au cours du temps. Les auteurs concluent que la concentration, la température et le temps de traitement sont des paramètres cruciaux pour la performance de l'ODA à haute température. De plus, il existe une « température critique » située entre 120 °C et 275 °C à partir de laquelle l'efficacité diminue. Les mêmes conclusions ont été obtenues dans une étude similaire de Lee *et al*. [56] en 2022. Enfin, en 2021, Kuilya *et al*. [57] ont rapporté que pour un alliage de type Incoloy et une concentration d'ODA identique (20 mg.kg^{-1}) en phase liquide et en phase vapeur

à 200 °C, une meilleure protection a été obtenue en phase liquide, par comparaison des efficacités inhibitrices déterminées par des analyses SIE à température ambiante.

Avec l'augmentation de la température, plusieurs paramètres physico-chimiques varient, notamment la solubilité des AF en solution. Une augmentation de la solubilité induirait une diminution de l'affinité de l'ODA avec les surfaces métalliques et/ou les oxydes de fer. Un autre paramètre important à prendre en considération est la décomposition thermique de ces molécules. La solubilité des AF à haute température n'est pas répertoriée. En ce qui concerne la stabilité thermique, il y a une absence de consensus. Selon Cao *et al*. [58], l'ODA serait stable jusqu'à 560 °C en phase vapeur et les produits de décomposition ne contiendraient pas d'acides organiques qui peuvent diminuer le pH du milieu et ainsi favoriser la dissolution des couches d'oxydes. Selon les directives de « l'International Association for the Properties of Water and Steam (IAPWS) », l'ODA se décomposerait en $CO_{2(g)}$, $H_{2(g)}$, $CH_{4(g)}$ et $NH_{3(g)}$ à partir de 450 °C, tandis que l'OLDA serait stable jusqu'à 300 °C sans la production d'acides organiques [6]. D'autres auteurs [59-61] rapportent des températures de décomposition entre 85 °C et 350 °C, dépendantes du temps de traitement. Les produits de décomposition seraient des amines de chaîne carbonée plus courte, des ions ammonium NH_4^+ ou encore des carboxylates de petite taille tel que les ions acétate CH_3COO^-.

2.3.4. Influence du temps

En 2015, Jack *et al*. [62] ont rapporté les cinétiques d'adsorption/désorption de l'OLDA, à $pH_{25°C}$ = 9,2-9,3, dans une boucle de circulation en acier inoxydable avec une section chaude à 140 °C. La concentration résiduelle en OLDA a été déterminée par la méthode du rose Bengale. L'injection a été faite en continu pendant une durée de 1200 h. Les cinétiques d'adsorption et de désorption ont été modélisées par des constantes de premier ordre. Les cinétiques étudiées, selon les auteurs, correspondent à la couche labile (physisorbée) et non à la couche directement adsorbée sur la surface de l'acier. Cependant cette hypothèse n'a pas été confirmée. En 2016, Jäppinen *et al*. [49] ont étudié l'influence du temps d'exposition de l'ODA ($[ODA]_{initiale}$ = 20 $mg.kg^{-1}$) à 228 °C et $pH_{25°C}$ = 9,8 (ajusté par de l'ammoniaque) sur un acier au carbone. Les auteurs ont remarqué une augmentation légère mais continue de la résistance de polarisation déterminée par SIE pendant 71 h. En 2016, Hater *et al*. [63] ont étudié l'adsorption de l'OLDA sur de l'aluminium (Al 5052) en plaçant des coupons dans un récipient en PTFE et en mesurant la concentration résiduelle en OLDA par la méthode du rose Bengale. Le recouvrement de surface a été calculé par l'équation **I.5**.

$$q = \frac{V_s}{\mathrm{A}} \left(C_0 - C_{eq}\right) \qquad \textbf{I.5}$$

avec V_s le volume de la solution, A la surface du coupon, C_0 la concentration initiale en OLDA et C_{eq} la concentration en OLDA à l'équilibre. Les expériences ont été réalisées pour deux températures (20 et 60 °C), une concentration initiale en OLDA de 5 $mg.kg^{-1}$ et un $pH_{25°C}$ non ajusté de 8,5 et une durée de 250 h. A 60 °C, l'adsorption est plus rapide pour une même durée d'essai et la stabilisation de la concentration résiduelle débute à partir de 150 h.

En 2020, Cuoq *et al.* [64] ont suivi l'adsorption de l'OLDA ($[OLDA]_{initiale}$ = 7-8 $mg.kg^{-1}$) sur un acier inoxydable type AISI 316 en fonction du temps et de la température en déterminant la concentration résiduelle en solution (méthode du rose Bengale). A 70 °C, l'état stationnaire *i.e.* la concentration en OLDA stabilisée à 4 $mg.kg^{-1}$ a été atteinte après 41 h, correspondant à un coefficient d'adsorption de 0,015 h^{-1}. Le dispositif de mesure a été refroidi jusqu'à 44 °C en créant un gradient thermique entre la solution et le dispositif pour simuler les conditions des installations industrielles. La concentration résiduelle en OLDA a diminué jusqu'à la stabilisation après 42 h ; le coefficient d'adsorption est alors de 1,5 h^{-1}, soit une augmentation de deux ordres de grandeurs suggérant une adsorption plus importante. En raugmentant la température, une désorption de l'OLDA a été remarquée. Une expérience supplémentaire réalisée en diminuant la température de la solution sans le gradient thermique a montré que la quantité de l'OLDA adsorbée reste inchangée. Les auteurs concluent que l'adsorption fortement accrue de l'OLDA est déclenchée par la charge de surface positive créée par l'effet Seebeck[4] dû au gradient thermique, qui conduit à une force motrice renforcée pour l'adsorption de l'OLDA.

En 2018, Baux [7] a étudié la tenue et l'efficacité du film d'ODA, formé à 80 °C sur de l'acier au carbone et de la magnétite électrodéposée, au cours du temps dans une solution ne contenant pas d'ODA. En suivant le module d'impédance à basse fréquence (Fig. **I.9**), l'auteur a noté que la désorption de l'ODA sur l'acier au carbone s'effectue en trois étapes avec une étape rapide pendant les 2 premières heures. L'ODA se désorbe quasi totalement après 40 h. En revanche, l'absence de la désorption pour le film d'ODA formé sur la magnétite pendant les 40 h d'essai a été notée. Ceci a été attribué à une meilleure adsorption de l'ODA sur la magnétite que sur l'acier au carbone.

[4] L'**effet Seebeck** est un effet thermoélectrique, par lequel une différence de potentiel apparaît à la jonction de deux matériaux soumis à une différence de température.

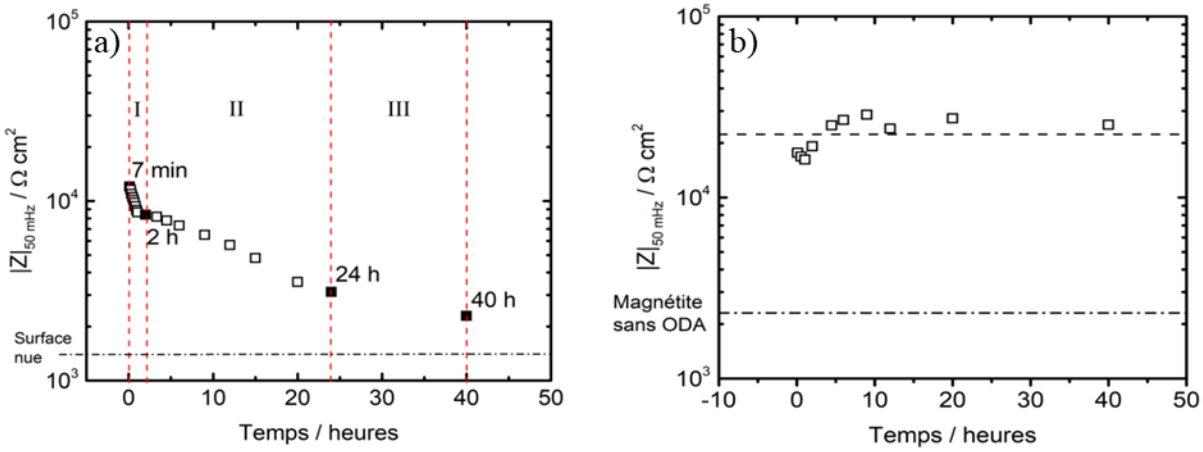


Fig. I.9 Module de l'impédance à 50 mHz au cours du temps d'immersion dans une solution de 10^{-3} M Na_2SO_4 sans ODA a) ODA déposée sur acier et b) après déposition de l'ODA sur la magnétite électrodéposée [7].

L'influence du temps sur l'adsorption et la désorption des AF est un paramètre crucial pour l'amélioration des protocoles d'injection (fréquence, concentration) de ces molécules dans les circuits eau / vapeur. Cependant, cet aspect est très peu étudié dans la littérature et si c'est le cas, les essais sont réalisés en mesurant la concentration résiduelle en AF plutôt que d'étudier directement les surfaces. Les propriétés inhibitrices des AF ainsi que la cinétique d'adsorption et de désorption dépendent des conditions physico-chimiques imposées, telles que la concentration, le pH, l'oxygène dissous, la température et la vitesse de l'écoulement. La cinétique de désorption dépendrait aussi de la présence ou non des AF en solution.

2.4. Propriétés structurales des barrières protectrices des amines filmantes

2.4.1. Mécanismes d'adsorption des AF

La spécificité des AF est attribuée à l'affinité des fonctions amines avec les surfaces métalliques et les oxydes. Ces molécules s'adsorbent *via* leur(s) fonction(s) amines mais sans que leurs mécanismes d'adsorption ne soit clairement identifiés. Selon les auteurs, les mécanismes d'adsorption des AF peuvent être de type radicalaire, de physisorption ou de chimisorption en fonction de la température ou par la formation des chélates ou complexes avec les oxydes de surface.

De manière générale, la physisorption consiste à la formation de liaisons faibles ($E_{liaison}$ = 0,01-0,1 eV) due aux interactions électrostatiques. L'adsorption ne dépend pas de la nature du métal mais seulement de la charge de surface portée par celui-ci. L'adsorption électrostatique est un processus « quasi-réversible » [10, 65]. La chimisorption concerne la

formation des liaisons covalentes ($E_{liaison}$ = 1-10 eV) entre la surface du matériau et l'inhibiteur. Une liaison chimique est formée *via* le centre actif de la molécule d'inhibiteur qui agit comme donneur d'électrons vis-à-vis les atomes de la surface [10, 14]. Le processus est thermiquement activé et caractérisé généralement par une énergie d'activation élevée. Les interactions entre une surface métallique et les inhibiteurs organiques peuvent être déterminées par rapport à la valeur de l'énergie libre de Gibbs (ΔG^0_{ads}) [66]. Il est généralement considéré que pour $|\Delta G^0_{ads}| \leq 20$ kJ.mol^{-1}, la sorption est principalement physique *via* des interactions électrostatiques, pour $|\Delta G^0_{ads}| \geq 40$ kJ.mol^{-1}, la sorption est chimique avec la formation des liaisons covalentes et pour 20 kJ.mol^{-1} $\leq |\Delta G^0_{ads}| \leq$ 40 kJ.mol^{-1}, l'adsorption inclut des interactions physiques et chimiques.

La partie suivante se propose de décrire, à travers quelques exemples les hypothèses émises par différents auteurs sur les mécanismes d'adsorption des amines filmantes.

En 2010, Khodyrev *et al*. [67] proposent que pour des basses températures (40-80 °C), les valences libres (V) de la surface du métal réagissent avec les molécules neutres d'ODA selon la réaction radicalaire **I.6**.

$$V + C_{18}H_{37}NH_2 \rightarrow VC_{18}H_{37}NH + H^{\bullet} \qquad \textbf{I.6}$$

Le radical produit $H^{\bullet}$ donne son électron soit au métal soit au $VC_{18}H_{37}NH$ et le cycle d'adsorption de l'ODA sur la surface se répète. Pour des températures supérieures à 100 °C et en présence d'un grand nombre de radicaux $OH^{\bullet}$ (qui proviennent de l'oxydation du fer en milieu alcalin), la première étape de la réaction est décrite ci-dessous (**I.7**).

$$OH^{\bullet} + C_{18}H_{37}NH_2 \rightarrow C_{18}H_{37}NH^{\bullet} + H_2O \qquad \textbf{I.7}$$

Le radical libre $C_{18}H_{37}NH^{\bullet}$ peut s'adsorber sur les surfaces métalliques en générant une nouvelle molécule $VC_{18}H_{37}NH$ chimisorbée et un nouveau radical *i.e*. une valence libre (V).

En 2016, Wagner *et al*. [26] ont émis l'hypothèse d'un équilibre adsorption / désorption des AF sur les surfaces métalliques dépendant de la température. Selon les auteurs, pour des températures inférieures à 100 °C, des liaisons physiques se forment *via* des forces de Van der Waals et, pour des températures supérieures à 100 °C, des liaisons chimiques se forment. Cependant aucune confirmation expérimentale n'a été effectuée. En 2021, Jiang *et al*. [68] ont déterminé le $|\Delta G^0_{ads}|$ de l'OLDA adsorbée sur une surface en acier au carbone dans une solution à 37 %m. HCl. Les isothermes de Langmuir[5] ont été tracées pour différentes températures de

[5] Le rapport de la concentration sur le recouvrement de surface (C/θ) *vs*. la concentration (C)

25 °C à 80 °C. Le taux de recouvrement de surface a été assimilé à l'efficacité inhibitrice déterminée par des mesures de pertes de masse. L'assimilation de l'efficacité inhibitrice au taux de recouvrement est cependant critiquée [69]. Ce point sera traité plus loin dans le chapitre (partie **I.3.1.1**). Les valeurs de ΔG_{ads}^{0} obtenues étaient négatives ce qui indiquerait une sorption spontanée. En valeur absolue, $|\Delta G_{ads}^{0}|$ augmente de 20 kJ.mol^{-1} à 25 °C à 29 kJ.mol^{-1} à 80 °C indiquant des interactions physiques et chimiques. De plus, en traçant la constante de sorption en fonction de l'inverse de la température (diagramme de Van't Hoff), une valeur positive de l'enthalpie a été obtenue suggérant une adsorption endothermique.

En 1981, Duprat *et al*. [18] ont proposé le mécanisme schématisé sur la Fig. **I.10** concernant l'interaction entre l'éthanolamine et les hydroxydes de fer. La couche d'hydroxyde de fer est stabilisée par des interactions de Lewis entre le fer et l'oxygène (l'oxygène jouant le rôle de donneurs d'électrons). L'ajout de l'inhibiteur conduit à la formation de chélates entre les couches d'oxyde de fer et les atomes d'azote et d'oxygène de l'inhibiteur. De plus, les molécules de l'inhibiteur forment des liaisons hydrogènes entre elles. Ce mécanisme a été ensuite adopté par Betova *et al*. [14] en 2014 pour expliquer l'adsorption des AF dans le cas de la formation de complexes.

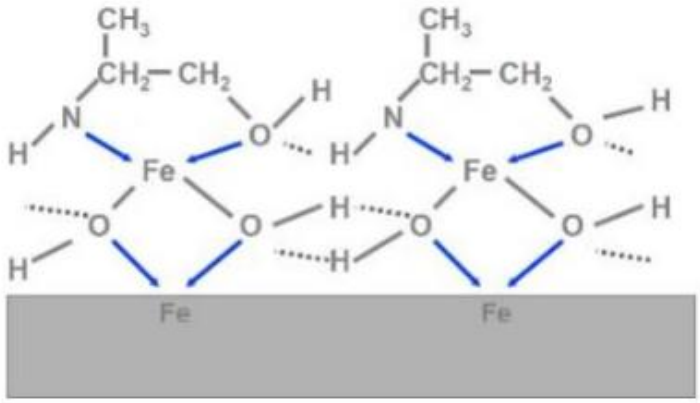


Fig. I.10 Mécanisme proposé par Duprat *et al*. [18] pour l'interaction entre l'éthanolamine et les hydroxydes de fer.

Enfin, en 2022, Yoshioka *et al*. [70], ont étudié les mécanismes de formation d'un film d'OLDA sur une surface de cuivre à 150 °C en combinant des analyses par spectroscopie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-AES), de résonance magnétique nucléaire (RMN) et infrarouge (IR). Les auteurs ont trouvé un ratio 1 : 6 entre les ions cuivreux et les molécules d'OLDA, respectivement et concluent que l'OLDA forme des complexes avec les ions de Cu en agissant comme un ligand bidenté.

2.4.2. Structure et morphologie de la barrière protectrice des AF

Plusieurs études décrivent la morphologie des AF, particulièrement de l'ODA (transféré des solvants organiques) sur des surfaces modèles telles que le mica ou l'argent.
En 1998, Takahashi *et al*. [71] ont étudié l'adsorption des films d'ODA type Langmuir-Blodgett (LB)[6] transférés d'une solution de chloroforme à la surface d'une phase alcaline (eau distillée avec de NaOH à un $pH_{25°C}$ = 10,1-10,5. A l'aide des analyses infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), les auteurs ont conclu que les chaînes carbonées d'ODA en « *trans zig-zag* » forment un angle de 4,5 degrés par rapport à la normale de la surface. En 2005, Dai *et al*. [72] ont étudié les propriétés structurales des films de Langmuir-Blodgett d'ODA sur des particules d'Ag par la spectroscopie Raman exaltée de surface (SERS). La monocouche d'ODA est partiellement ordonnée et dans un état « liquide-cristallin » en raison de la forte interaction entre le groupement azote de l'ODA et les nanoparticules d'Ag. En 2010, Patil *et al*. [73] ont déterminé par microscopie à force atomique (AFM), une épaisseur d'un film d'ODA formé sur du mica égale à 20 nm, suggérant une multicouche, la longueur d'une molécule d'ODA étant d'environ 2 nm [7]. Oviedo *et al*. [74] et Campen *et al.* [75] en 2012 et 2015, respectivement, ont investigué la structure de l'ODA sur une surface en mica par AFM et FTIR. Dans les deux études, les caractérisations topographiques de la surface ont montré la formation d'îlots d'ODA d'épaisseur entre 1,5 et 1,7 nm. L'étude d'Oviedo *et al*. [74] a été présentée sur la Fig. **I.11**.

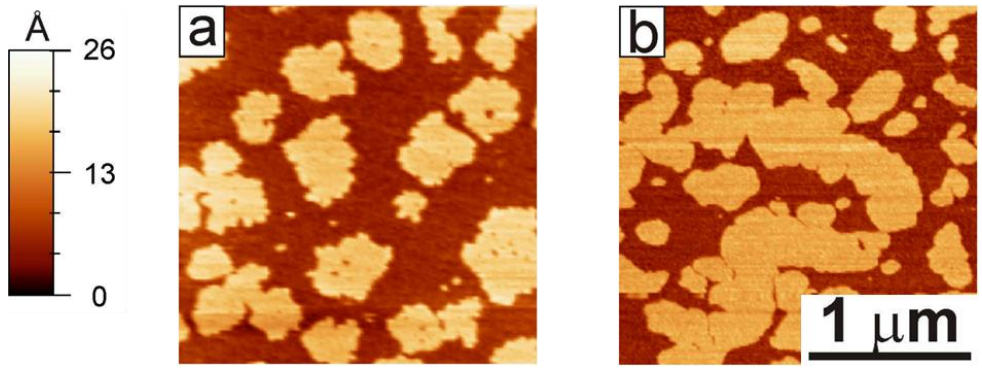


Fig. I.11 Images AFM des îlots ODA / mica préparés à partir d'une solution 15 mM chloroforme a) après 2 h de préparation b) après 7 j en contact avec l'air [74].

Les auteurs ont déterminé un angle d'inclinaison de la chaîne carbonée de l'ODA par rapport à la normale de la surface de 46 degrés après 2 h de préparation de la couche d'ODA et 58 degrés après 7 jours de préparation qui a été attribué à un effet « *ripening* » en raison de la protonation du groupement amine avec l'air humide. Campen *et al*. [75] proposent que les îlots

[6] La méthode de Langmuir-Blodgett est une méthode de préparation de films minces (monocouche) par le transfert des molécules de l'interface liquide-gaz à un support métallique durant le trempage de ce dernier dans une solution contenant les molécules.

formés par les molécules d'ODA inclinées soient maintenues ensemble par des forces de Van der Waals entre les chaînes carbonées adjacentes.

En ce qui concerne l'épaisseur des barrières des AF formées sur des surfaces corrodables, trois articles ont été trouvés. En 2017, Jäppinen *et al*. [48] ont investigué l'épaisseur d'ODA sur de l'acier au carbone pour des conditions similaires à celles utilisées dans les circuits secondaires ($pH_{25°C}$ = 9,5 ajusté avec NH_3). En utilisant la technique de spectroscopie de décharge luminescente (SDL) *ex situ*, les auteurs ont estimé une épaisseur de 40 nm à 228 °C, de 120 nm à 300 °C quand l'ODA a été ajoutée après 130 h (durée totale = 151 h) et de 160 nm quand l'ODA a été ajoutée dès le début de l'essai (durée totale = 160 h). En 2018, Baux *et al*. [76] ont estimé l'épaisseur des films d'ODA formés sur la surface d'acier au carbone *in situ* par SIE. Pour des films d'ODA formés pendant 30 min à 80 °C, $pH_{25°C}$ = 10 et analysés par SIE à température ambiante, l'épaisseur estimée varie entre 12 et 22 nm. La même épaisseur (20 nm) a été déterminée par Baux *et al*. [55] pour la barrière d'ODA formée sur la surface de la magnétite à 120 °C (168 h d'immersion) et à 220 °C (2 h d'immersion) pour un $pH_{25°C}$ = 9,6-9,8 (ajusté par NH_3 et éthanolamine) et analysée à température ambiante. Ces résultats suggèrent que l'épaisseur des films d'ODA est indépendante des conditions de traitement en contradiction avec les résultats *ex situ* de Jäppinen *et al*. [48]. En 2022, Yoshioka *et al*. [70] ont étudié la formation de la barrière d'OLDA à 150 °C sur une surface de cuivre. En réalisant une cartographie par microscopie infrarouge, les auteurs ont noté une épaisseur hétérogène d'OLDA sur la surface comme montré sur la Fig. **I.12**. De plus, l'orientation des molécules d'OLDA est dépendante de l'épaisseur. En effet, pour les molécules directement adsorbées sur la surface, les chaînes carbonées sont organisées tandis qu'avec l'augmentation de l'épaisseur celles-ci se désordonnent. Selon les auteurs, les complexes Cu-OLDA peuvent induire à la formation d'un réseau type « polymère ».

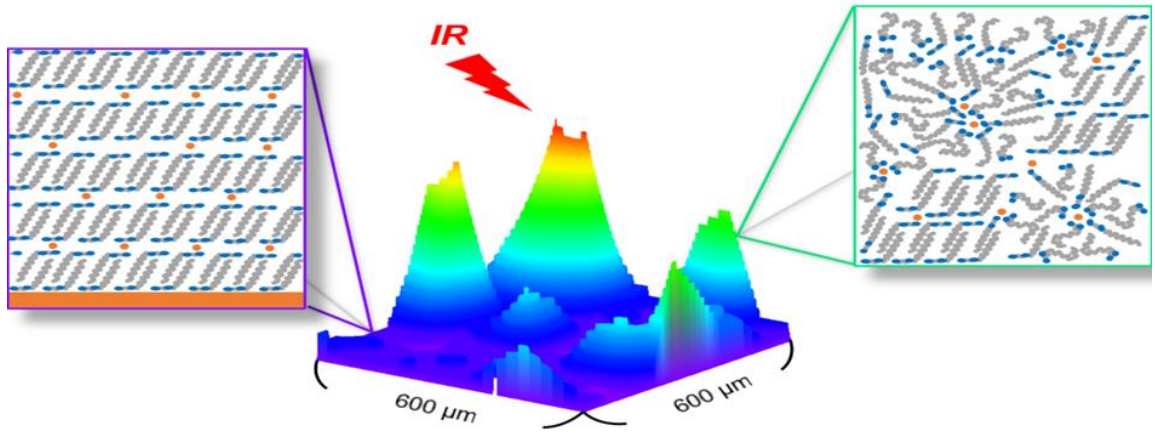


Fig. I.12 Distribution des molécules d'OLDA sur la surface de Cu en utilisant la microscopie IR. La température, le temps d'adsorption et la concentration initiale de l'OLDA étaient 150 °C, 48 h et 1 mM, respectivement [70].

La présence des oxydes sur le métal peut influencer l'organisation des AF en surface et notamment la compacité. En 1968, Bascom [77], à l'aide de mesures d'angle de contact (réalisées avec des solvants organiques), a noté une différence dans la compacité des molécules de l'ODA en fonction de la nature du substrat. Pour des surfaces d'acier pré-oxydés jusqu'à 200 °C, la compacité des films d'ODA diminue en augmentant la température. Pour des températures supérieures à 200 °C, la compacité des films augmente.

D'autres auteurs ont noté que l'adsorption des AF sur des oxydes de fer modifie la morphologie de ces derniers ou bien favorise la formation des couches mixtes entre AF et les oxydes.

En 2012, Topp *et al*. [24] ont étudié l'effet de l'OLDA sur la croissance des couches d'oxydes de fer à 196 °C. Les auteurs ont constaté que l'adsorption de la molécule n'empêche pas la formation de la couche d'oxyde. Cependant, il a été montré par microscopie confocale que la couche d'oxyde est plus mince et plus uniforme lors de l'ajout de l'OLDA. En 2012, Liu *et al*. [78] ont étudié l'effet de l'ODA sur la formation, la morphologie et les propriétés magnétiques de l'oxyde de fer (α-Fe_2O_3) préparé par voie hydrothermale. L'adsorption de l'ODA sur les particules d'oxyde de fer retarde leur croissance en formant des particules de taille plus petite. En 2015, Mao *et al*. [41] ont proposé, en se basant sur un modèle théorique qui ajuste les diagrammes de SIE obtenus à 75 °C dans une solution désaérée d'acide acétique, que les molécules d'ODA se combinent avec les produits de corrosion pour former « une couche externe mixte et compacte d'inhibiteur / oxyde ». En 2007, Liao *et al*. [79] ont investigué la surface du fer traitée avec de l'ODA ($[ODA]_{initiale}$ = 25 $mg.kg^{-1}$) à 220 °C pendant la durée d'une heure par spectroscopie Auger en mesurant la vitesse de décapage *(etching en anglais*) des éléments de Fe, C et O. Les auteurs concluent que la structure de la barrière formée s'articule à une couche externe d'ODA, une couche intermédiaire contenant à la fois de l'ODA et des oxydes de fer et une couche interne d'oxyde de fer. Cependant, les auteurs ne présentent pas les spectres du signal de l'azote qui est généralement considéré comme preuve de l'adsorption des amines sur la surface.

2.5. Corrélation des propriétés inhibitrices et structurales des barrières des AF

La mise en relation des propriétés inhibitrices avec les propriétés structurales des barrières d'AF apparaît comme un point délicat mais crucial pour la compréhension et l'amélioration de la technologie. Cependant, ce lien reste encore ambigu. Peu d'études traitent de la corrélation qui peut exister entre la structure de la barrière et les propriétés inhibitrices des amines.

Forêt *et al*. [80] ont étudié l'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone par des AF avec différent nombre de groupements azotés. Les auteurs ont noté qu'au-delà de 3 atomes d'azote, l'efficacité inhibitrice diminue significativement. Deux hypothèses ont été proposées pour expliquer ce comportement : la première est que l'augmentation du nombre des groupements polaires azotés augmente la solubilité de la molécule et diminue ainsi l'affinité pour les surfaces métalliques. La deuxième est que l'adsorption se réaliserait sur plusieurs sites de la surface et la chaîne carbonée adopterait un angle d'inclinaison plus faible par rapport à la normale de la surface ce qui réduirait les propriétés inhibitrices.

Trabanelli et Carassiti [81] et Braun *et al*. [82] ont investigué l'influence de la longueur de la chaîne carbonée sur les propriétés inhibitrices. Une meilleure efficacité inhibitrice est remarquée en augmentant le nombre de carbone de la chaîne aliphatique pour une concentration molaire identique. Néanmoins, au-delà d'un nombre limite de carbone, l'efficacité inhibitrice diminue. Les longues chaînes carbonées causeraient un encombrement stérique et défavoriseraient ainsi le contact entre les groupements azotés et la surface métallique.

3. Caractérisation des couches minces organiques par SIE

Dans le but d'une éventuelle utilisation de la SIE dans un système de mesure *in situ* dans les installations industrielles pour détecter les AF, cette partie se propose de faire une description non exhaustive de la réponse des couches minces organiques en SIE. Cette technique offre plusieurs avantages car elle est non destructive, permet de différencier les différents phénomènes (adsorption, corrosion, diffusion) qui se produisent à l'interface métal / électrolyte et elle permet d'analyser des surfaces rugueuses. Cependant, son utilisation dans le domaine des inhibiteurs de corrosion est souvent limitée à l'évaluation d'une efficacité inhibitrice et à l'épaisseur de la couche d'inhibiteur. Pour apporter de nouveaux points de vue en termes d'analyse et d'interprétation des diagrammes d'impédance, notamment en cinétique d'adsorption, l'étude bibliographique sera étendue à des systèmes SAM / or (*Self Assembled Monolayers*).

3.1. Ajustement par des circuits électriques équivalents

Les différents phénomènes qui se produisent à l'interface métal / électrolyte se manifestent sur les diagrammes d'impédance par la présence d'une ou plusieurs constantes de temps. Classiquement, une constante de temps est définie comme une résistance (R) en parallèle avec un condensateur (C), ce qui décrit le comportement résistif et capacitif d'un système électrochimique à basse et haute fréquence, respectivement. Ainsi, la réponse électrochimique d'un système est souvent ajustée par des circuits électriques équivalents en combinant en série et/ou

en parallèle des résistances et des condensateurs [48, 54, 76, 79, 83-99] ou parfois des inductances [100]. Quasiment tous les spectres d'impédance électrochimique présentent une distribution en fréquence et un élément à phase constante (*Constant Phase Element* (CPE)) est alors introduit, en lieu et place des condensateurs, pour rendre compte de l'écart à l'idéalité et qui permet un meilleur ajustement des diagrammes. Le CPE s'exprime à travers deux paramètres Q la pseudo-capacité en $F.cm^{-2}.s^{(\alpha-1)}$ et α un facteur d'écart à l'idéalité et sera discuté plus en détail dans la partie **I.3.2**.

Les deux circuits électriques les plus employés sont présentés sur la Fig. **I.13**. Le circuit, montré sur la Fig. **I.13a**, est utilisé lorsqu'une seule constante de temps est observée sur les diagrammes d'impédance. Dans le cas des SAM, l'influence du potentiel et de la longueur de la chaîne carbonée a été étudiée en comparant les valeurs de capacités (CPE) et de résistances extraites de l'ajustement des diagrammes [86, 101-103].

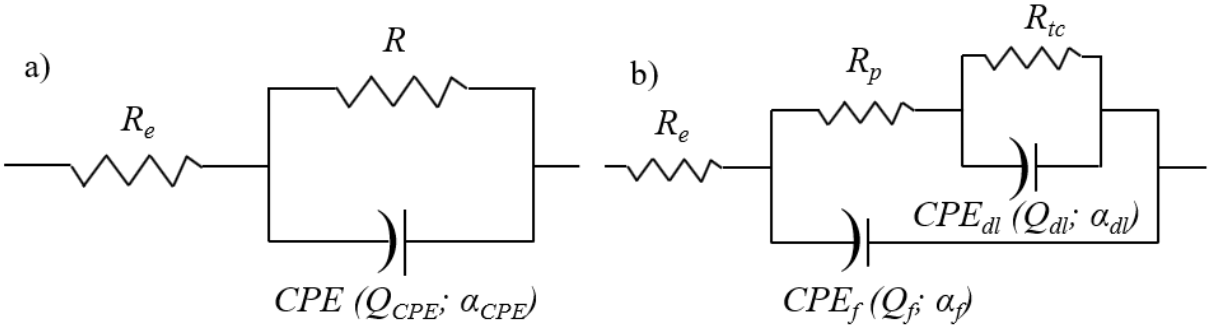


Fig. I.13 Circuit électrique équivalent a) pour une constante de temps et b) pour deux constantes de temps. R_e : résistance d'électrolyte, R_{tc} : résistance de transfert de charge, R_p : résistance d'électrolyte dans les pores, CPE_f (Q_f, α_f) et CPE_{dl} (Q_{dl}, α_{dl}) : élément à phase constante pour caractériser le comportement capacitif du film organique (*f*) et de la double couche électrochimique (*dl*), respectivement.

Dans le cadre des inhibiteurs de corrosion, les résistances de transfert de charge (R_{tc}) en absence et en présence de l'inhibiteur sont généralement comparées. La valeur de R_{tc}, augmente en présence de l'inhibiteur ce qui indique que le processus de transfert de charge est ralenti. La présence d'une seule constante de temps sur les spectres d'impédance est souvent expliquée par un «blocage géométrique» de la surface [104]. L'action inhibitrice est attribuée à la réduction des sites actifs de la surface corrodable. Si le potentiel de corrosion varie peu, l'inhibiteur agit par un blocage simultané des sites anodique et cathodique. Dans le cas de la formation d'un film organique sur la surface métallique [99], les spectres d'impédance se caractérisent par deux constantes de temps [48, 54, 76]. La constante de temps à haute fréquence est attribuée à la présence de la couche organique et la constante de temps à basse fréquence est associée aux phénomènes se produisant à l'interface métal / électrolyte (R_{tc} // CPE_{dl}). Selon Desimone *et al*.

[99] un film se formerait pour des concentrations élevées d'inhibiteur en solution avec un changement possible des mécanismes d'adsorption (Fig. **I.14**). Le « film » organique peut présenter des défauts qui permettent à la solution d'arriver jusqu'au substrat et la corrosion se produit sur une surface réduite. Le système électrochimique peut se décrire alors par le circuit électrique équivalent montré sur la Fig. **I.13b**. R_p caractérise habituellement la résistance d'électrolyte dans les pores du film par analogie avec les revêtements organiques [76] mais est parfois associée à la résistance du film organique.

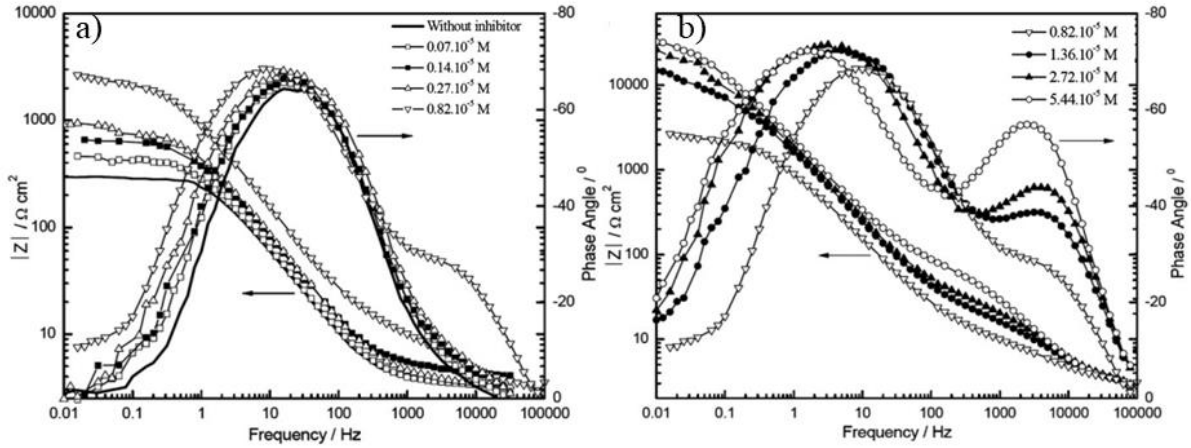


Fig. I.14 Diagrammes d'impédance d'un acier au carbone exposé à un milieu saturé en CO_2 contenant 5 % de NaCl à $pH_{25°C}$ = 6 et avec différentes concentrations d'inhibiteur (N-[2-[(2-aminoéthyl) amino] éthyl]-9-octadecenamide) : a) C = [0,007 × 10^5 M ; 0,82 × 10^5 M] et b) C = [0,82 × 10^5 M ; 5,44 × 10^5 M] [99].

Les circuits électriques équivalents peuvent être rendus complexes par l'ajout d'autres éléments. Lorsqu'une constante de temps liée à la diffusion de l'oxygène dissous ou une boucle inductive est observée, une impédance liée à la diffusion [105, 106] ou un élément inductif [100] est ajouté en série ou en parallèle afin d'ajuster les diagrammes. Cependant, seules les valeurs de R_{tc} sont généralement considérées. D'autres circuits encore plus complexes sont utilisés pour ajuster des diagrammes d'impédance si les constantes de temps ne sont pas bien séparées [107]. On peut mentionner les travaux de Kuang *et al*. [108] et Mao *et al*. [41] qui ont utilisé le Point Defect Model (PDM) pour modéliser le système électrochimique composé d'un acier inoxydable / couche d'oxyde / inhibiteur (Anodamine et ODA, respectivement). Ce modèle décrit d'un point de vue microscopique la croissance et la dégradation d'un film passif d'oxyde en présence des inhibiteurs et en introduisant des pores (Fig. **I.15**).

Il est évident que d'un point de vue mathématique, l'ajustement des diagrammes d'impédance convergera vers des valeurs satisfaisantes en augmentant le nombre des éléments dans un circuit électrique équivalent sans pour autant que ces éléments aient un sens physique [109].

De plus, dans plusieurs cas réels, de multiples modèles peuvent ajuster les données expérimentales de manière satisfaisante. Pour cette raison, la sélection d'un seul circuit peut constituer un défi important [109, 110]. Enfin, les hypothèses émises pour le choix d'un circuit électrique sont rarement vérifiées par des analyses de surfaces complémentaires.

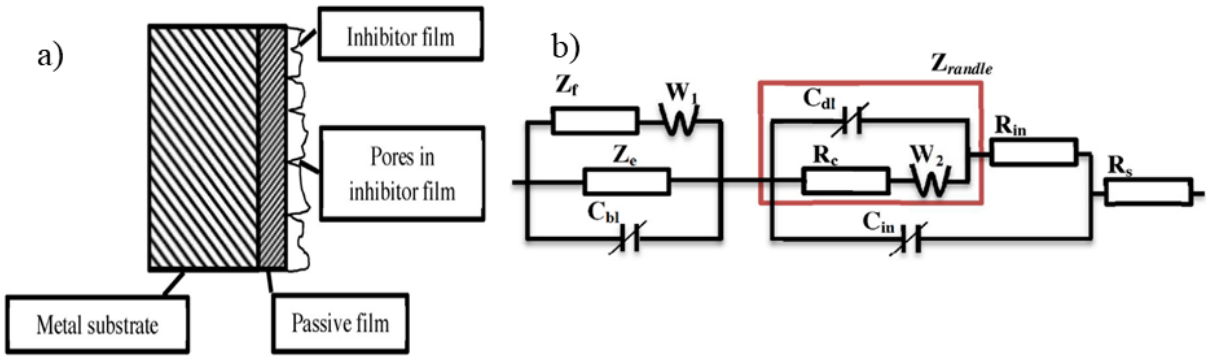


Fig. I.15 a) Schéma du système électrochimique. b) Circuit électrique équivalent utilisé pour décrire la réponse d'impédance d'un acier inoxydable dans une solution contenant de l'Anodamine [108].

3.1.1. Efficacité inhibitrice

L'efficacité inhibitrice (EI) d'un inhibiteur de corrosion est calculée à partir des résistances de transfert de charge en présence (R_{tc}^{inh}) et en absence de l'inhibiteur (R_{tc}^{0}) selon l'équation **I.8**.

$$EI(\%) = \frac{R_{tc}^{inh} - R_{tc}^{0}}{R_{tc}^{inh}} \cdot 100 \qquad \textbf{I.8}$$

L'efficacité inhibitrice est utilisée pour identifier l'influence de divers paramètres physico-chimiques tels que la concentration, la température et le pH. De plus, elle est souvent considérée comme un taux de recouvrement de surface, en particulier en milieu acide, et utilisée pour le calcul des isothermes d'adsorption (type Langmuir, Frumkin ou autres). Selon Cao [104], l'efficacité inhibitrice peut être considérée comme un taux de recouvrement de surface seulement si l'inhibition se fait par un « blocage géométrique » de la surface *i.e.* si les mécanismes des réactions électrochimiques ne sont pas modifiés par la présence de l'inhibiteur. Walczak *et al*. [69] ont critiqué l'utilisation de l'efficacité inhibitrice déterminée par des méthodes électrochimiques pour le calcul des taux de recouvrement et en conséquence l'ajustement avec le modèle de Langmuir. Selon les auteurs, les hypothèses de l'utilisation du modèle de Langmuir (présence d'une monocouche d'inhibiteur sur la surface, équivalence entre tous les sites d'adsorption et absence d'interactions des molécules entre elles) ne sont pas toujours vérifiées dans le cas des inhibiteurs de corrosion. En contre-exemple, les auteurs présentent le

calcul du taux de recouvrement d'une surface d'acier au carbone par des imidazoles en milieu acide en se basant sur des analyses de surface XPS. Selon Almeida *et al.* [111], l'utilisation des techniques de surface locales telles que l'XPS n'est pas adaptée pour le calcul des taux de recouvrement, et les techniques électrochimiques restent les plus appropriées.

3.2. Elément à phase constante (CPE)

L'impédance d'un CPE est définie par la relation **I.9**.

$$Z_{CPE} = \frac{1}{(i\omega)^{\alpha} Q} \qquad \textbf{I.9}$$

avec $\omega = 2\pi f$ (rad.s^{-1}), Q la pseudo-capacité en F.cm^{-2}.s$^{(\alpha-1)}$ et α le facteur d'écart à l'idéalité compris entre -1 et 1. Les paramètres α et Q du CPE peuvent être déterminés à partir de l'ajustement des spectres d'impédance par des circuits électriques ou par une méthode graphique décrite par Orazem *et al*. [112]. Baux *et al*. [76] ont utilisé la méthode graphique pour l'étude des films organiques d'ODA formés sur l'acier au carbone (Fig. **I.16**). Le tracé de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la fréquence permet de mettre en évidence une partie linéaire, de pente -α, s'étendant sur le domaine de fréquences associé au comportement CPE. A partir de la valeur de α, Q peut être calculé à l'aide de l'équation **I.10**.

$$Q = \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)\frac{-1}{Z''(2\pi f)^{\alpha}} \qquad \textbf{I.10}$$

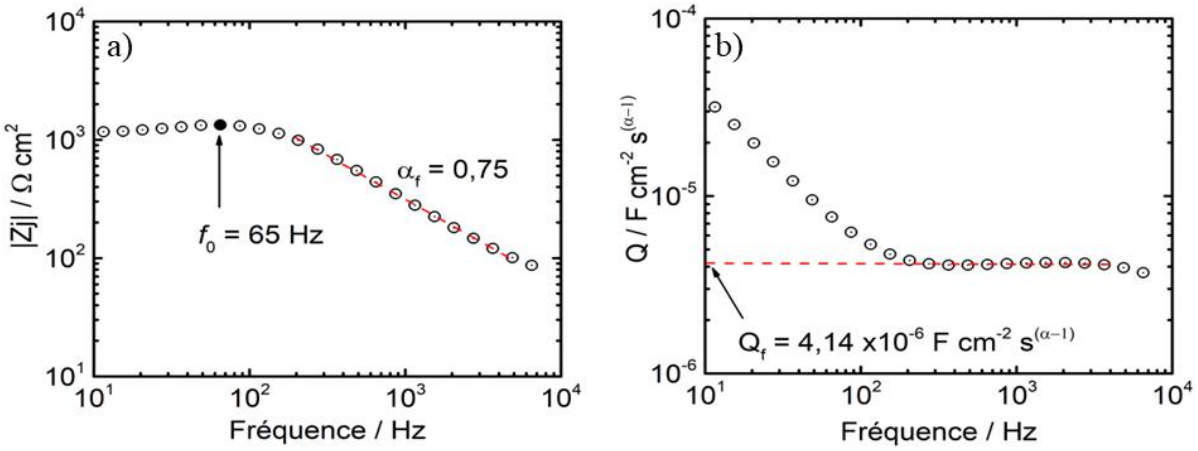


Fig. I.16 a) Représentation du logarithme de la partie imaginaire de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence. b) Représentation de Q en fonction du logarithme de la fréquence pour α_f égal à 0,75 [7].

L'utilisation des CPE est adaptée pour décrire mathématiquement l'impédance d'un système mais introduit un biais sur l'interprétation physique des résultats car la valeur de Q ne peut

pas être interprétée comme une capacité [113] (capacité de double couche ou capacité de revêtement). Le calcul de la capacité à partir des paramètres CPE nécessite de connaître l'origine du comportement CPE.

3.2.1. Calcul de la capacité de double couche électrochimique

Lorsque l'eau et des ions s'adsorbent sur la surface de l'électrode, une double couche électrochimique se forme. Les charges de l'électrode métallique sont séparées des charges des ions ce qui entraîne une chute de potentiel entre la surface de l'électrode et la solution, établissant ainsi la formation d'un condensateur selon le modèle d'Helmholtz [114, 115]. Habituellement de l'ordre de 50-100 µF.cm^{-2}, la valeur exacte de C_{dl} dépend de plusieurs paramètres tels que la nature de l'électrode, le potentiel électrochimique, l'hétérogénéité de la surface, l'adsorption des impuretés, la solution, la température, la structure intermoléculaire des milieux analysés (constante diélectrique, taille moléculaire et forme des molécules) [114] mais aussi de la technique d'analyse utilisée pour sa détermination [113]. L'adsorption des molécules organiques sur les surfaces métalliques, diminuerait la valeur de C_{dl} en raison de la diminution de la constante diélectrique (remplacement des molécules d'eau par des molécules organiques), par l'augmentation de l'épaisseur de la couche et/ou de la diminution de la surface active. Le calcul de C_{dl} est donc important pour analyser les couches organiques.

Dans le cas d'une électrode à disque tournant (EDT), Newman [116-118] et Huang *et al*. [119, 120] attribuent la distribution 2D des constantes de temps aux hétérogénéités de surface et à la distribution non uniforme du courant et du potentiel en raison de la géométrie radiale de l'électrode. Pour une distribution 2D des constantes de temps, la valeur de C_{dl} du système peut être calculée d'après la relation de Brug *et al*. [121] (**I.11**) ou bien par la relation de Hsu et Mansfeld [122] (**I.12**). La relation de Brug *et al*. relie la valeur de C_{dl} aux paramètres du CPE (α, Q) de la constante de temps associée aux phénomènes se produisant à l'interface métal / électrolyte et aux résistances d'électrolyte (R_e) et de transfert de charge (R_{tc}).

$$C_{dl} = Q^{1/\alpha}\left(\frac{1}{R_e}+\frac{1}{R_{tc}}\right)^{(\alpha-1)/\alpha} \qquad \textbf{I.11}$$

$$C_{dl} = Q(\omega)^{\alpha-1} = Q^{1/\alpha}\left(\frac{1}{R_{tc}}\right)^{1/1-\alpha} \qquad \textbf{I.12}$$

Dans le cas des inhibiteurs de corrosion, la valeur de C_{dl} est calculée soit avec la relation de Brug *et al*. [7, 88] soit avec la relation de Hsu et Mansfeld [54, 90, 91, 123, 124].

3.2.2. Modèle en loi de puissance

La distribution 3D des constantes de temps découle de la variation des propriétés normales à la surface de l'électrode [119, 120]. Le modèle en loi de puissance, développé par Hirshorn *et al*. [125], attribue l'origine du comportement CPE dans le cas de systèmes recouverts d'une couche diélectrique (oxyde [126], peinture [127], inhibiteur de corrosion [55, 76]) à une distribution de résistivité ρ dans l'épaisseur du revêtement (3D). La distribution de résistivité est associée à une distribution des constantes de temps modélisée par une succession de circuits de Voigt comme montré sur la Fig. **I.17a**. Le modèle repose sur deux hypothèses : la distribution de résistivité est perpendiculaire à la surface et la permittivité reste constante dans l'épaisseur du film. L'ajustement des données expérimentales à l'aide du modèle en loi de puissance permet d'extraire plusieurs paramètres tels que α_f, ε (permittivité), ρ_0 (résistivité aux interfaces métal / revêtement), ρ_δ (résistivité aux interfaces revêtement / électrolyte), δ_f (épaisseur) ainsi que le profil de résistivité du système métal / film / électrolyte (résistivité en fonction de la position dimensionnelle).

Baux *et al*. [7] ont appliqué cette méthodologie pour calculer le profil de résistivité de l'ODA déposée sur de l'acier au carbone montré sur la Fig. **I.17b** ($[ODA]_{initiale}$ = 100 mg.kg^{-1}/ $pH_{25°C}$ = 10 / 80 °C / 30 min d'immersion), à l'aide des valeurs de Q_f et a_f déterminées graphiquement.

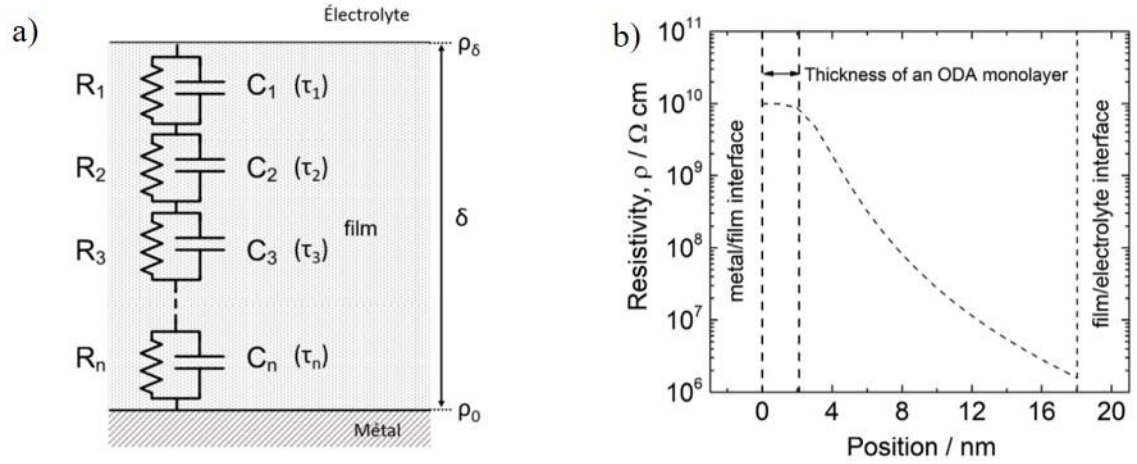


Fig. I.17 a) Représentation schématique d'une distribution normale de constantes de temps dans l'épaisseur d'un film [125]. b) Profil de résistivité dans l'épaisseur du film d'ODA formé à la surface d'un acier au carbone [7].

Le modèle converge pour une épaisseur de film de 16 nm et une permittivité de 2,8. Les auteurs notent un plateau de résistivité élevée proche de l'interface métal / film sur une épaisseur de 2 nm environ associé à une monocouche d'ODA. Au-delà de cette monocouche, la résistivité décroit rapidement jusqu'à l'interface film / électrolyte. Selon les auteurs, la première

monocouche d'ODA aurait de fortes interactions avec la surface de l'acier et les molécules seraient ensuite « moins fortement adsorbées et moins compactes ». Toutefois, il n'est pas expliqué à quoi est due la variabilité de la résistivité dans la couche d'ODA. De plus, le rôle des produits de corrosion n'a pas été pris en compte.

3.3. Formalisme de capacité complexe

Le formalisme de la capacité complexe est une autre représentation des données d'impédance qui permet de mieux analyser des couches diélectriques isolantes que l'impédance complexe car elle met en évidence les caractéristiques de stockage de charge électrique de l'interface plutôt que ses contributions résistives [87]. Ce formalisme est utilisé pour le calcul de l'épaisseur de la couche organique [76], pour suivre des cinétiques d'adsorption à une fréquence fixe [128-133] et plus récemment pour interpréter les propriétés diélectriques des SAM [134], points qui seront détaillés ci-après. Ce formalisme est très peu utilisé dans le cadre des inhibiteurs de corrosion.

Les diagrammes de capacité complexe, partie réelle (C'(ω)) et partie imaginaire (C"(ω)) en fonction de la fréquence s'obtiennent par transformation des données d'impédance corrigées de la résistance d'électrolyte (R_e) selon l'équation **I.13**.

$$C^*(\omega) = \frac{1}{j\omega[Z^*(\omega)-R_e]} = C'(\omega) + iC''(\omega) = \frac{-Z''(\omega)}{\omega\left[(Z'(\omega)-R_e)^2+(Z''(\omega))^2\right]} + i\frac{(Z'(\omega)-R_e)}{\omega\left[(Z'(\omega)-R_e)^2+(Z''(\omega))^2\right]} \quad \textbf{I.13}$$

3.3.1. Suivis cinétiques à iso fréquence

Subramanian *et al*. [128] ont étudié *in situ* la cinétique d'adsorption d'alcanethiols de différentes longueurs de chaîne carbonée et pour différentes concentrations sur des surfaces d'or. En considérant qu'une électrode d'or est idéalement polarisable, la composante imaginaire de l'impédance (Z'') est utilisée pour calculer la capacité de la double couche (C_{dl}) à une fréquence fixe selon l'équation **I.14**.

$$Z'' = \frac{1}{i\omega C_{dl}} \quad \textbf{I.14}$$

La fréquence de 520 Hz a été choisie au milieu d'un « pseudo-plateau » de la courbe de capacité en fonction du logarithme de la fréquence (3 kHz-30 Hz). Les variations de capacité ont été mesurées à des courts intervalles de temps (160 ms) et sont montrées sur la Fig. **I.18a**. Le taux de recouvrement (θ) de la surface a été obtenu à l'aide de l'équation **I.15**.

$$\theta = \frac{C_{dl}^{0} - C_{dl}^{i}}{C_{dl}^{0} - C_{dl}^{f}} \qquad \textbf{I.15}$$

avec C_{dl}^{0} la capacité de la double couche de l'électrode en or sans les SAM, C_{dl}^{i} la capacité au cours du temps et C_{dl}^{f} la capacité de la double couche pour un recouvrement maximal de la surface de l'électrode par les SAM (valeur prise après 12 h d'immersion). Le taux de recouvrement en fonction du temps (Fig. **I.18b**) a ensuite été ajusté par des modèles cinétiques de type Langmuir. Cette méthodologie a été ensuite utilisée par plusieurs auteurs pour étudier la cinétique d'adsorption des SAM sur des surfaces en or [129-131] mais aussi sur des surfaces de cuivre pré-oxydées [132, 133].

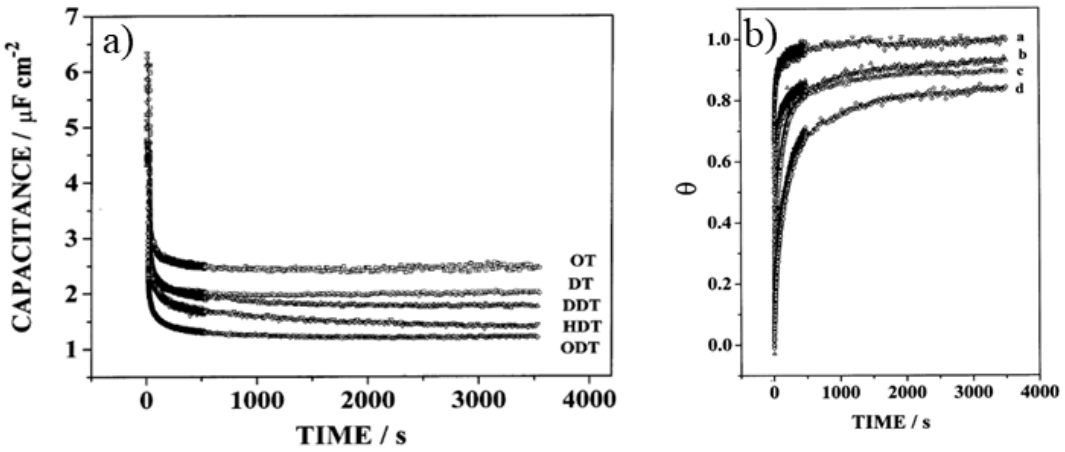


Fig. I.18 a) Variation de la capacité en fonction du temps pour les suivis cinétiques d'adsorption de différentes molécules (OT : octanethiol, DT : décanethiol, HDT : hexadécanethiol, ODT : octadécanethiol) sur de l'or. b) Variation du taux de recouvrement en fonction du temps d'immersion pour différentes concentrations du décanethiol (a : 1 mM, b : 20 µM, c : 5 µM et d : 1 µM). Solvant : éthanol. Electrolyte support : 0,1 M $LiClO_4$ [128].

3.3.2. Estimation des épaisseurs des couches minces organiques

Lorsque la fréquence tend vers l'infini, les capacités se placent en court-circuit des résistances ; il est alors possible d'extraire la capacité effective d'un film (C_{eff}). L'épaisseur de la couche organique (δ) peut être calculée selon l'équation du condensateur plan (modèle d'Helmholtz) (**I.16**) en considérant que la totalité de la surface étudiée est recouverte par les molécules organiques et que cette couche est compacte et continue.

$$\delta = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{C_{eff}} \qquad \textbf{I.16}$$

Avec ε la permittivité du film et ε_0 la permittivité du vide. L'extrapolation graphique à haute fréquence de la partie réelle de la capacité permet d'estimer la valeur de la capacité effective de la couche organique. Pour l'ODA déposée sur de l'acier au carbone ($[ODA]_{initiale}$ = 100

mg.kg^{-1} / $pH_{25°C}$ = 10 / 80 °C / 30 min d'immersion), Baux *et al*. [76] ont estimé, en appliquant cette méthodologie, une épaisseur de film comprise entre 12 et 22 nm.

3.3.3. Réponse diélectrique des couches minces organiques

Selon Bueno *et al*. [134], en transformant les données d'impédance d'un système capacitif SAM / or (Fig. **I.19a**) en capacité complexe (Fig. **I.19b,c**), les propriétés diélectriques des SAM peuvent être mises en évidence. D'après les auteurs, la relaxation dipolaire des SAM étudiés se caractérise par un saut de capacité sur la partie réelle (C'(ω)) (Fig. **I.19b**) et par un pic sur la partie imaginaire (C" (ω)) (Fig. **I.19c**). Dans la gamme des basses fréquences, l'augmentation de la valeur de la capacité imaginaire indique, selon les auteurs, la diffusion ionique dans la couche organique. La relaxation dipolaire est ajustée par une équation de Cole-Cole (**I.17**). L'équation de Cole-Cole est bornée entre C_m à haute fréquence et $C_t + C_m$ à basse fréquence comme montré sur la Fig. **I.19b**.

$$C^*(\omega) = C_m + \frac{C_t - C_m}{1+(i\omega\tau_C)^{1-\alpha}} \qquad \textbf{I.17}$$

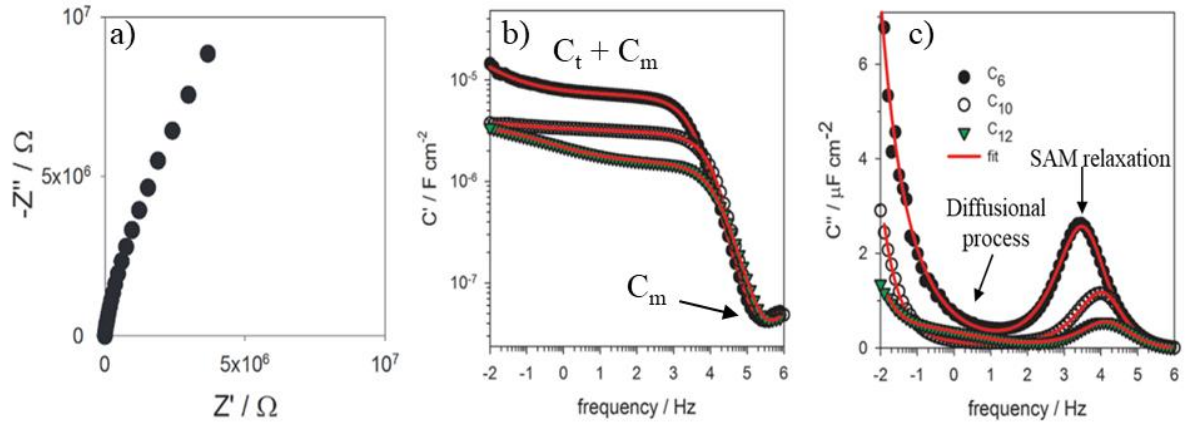


Fig. I.19 a) Diagramme d'impédance en coordonnés de Nyquist du 1-butanethiol adsorbé sur l'or**.** La partie b) réelle et c) imaginaire de la capacité en fonction du logarithme de la fréquence pour trois alkylthiols de différentes longueurs de chaîne hydrocarbonée [134].

C_m se définit comme $1/C_m = 1/C_b + 1/C_{dl}$. La C_{dl} est perturbée par l'adsorption des molécules organiques. Pour une monocouche idéale (imperméable aux ions), la capacité attendue serait celle du « bulk » (C_b). L'adsorption des SAM introduirait des termes liés à la relaxation dipolaire (la résistance (R_t) et la capacité (C_t) de la couche des SAM adsorbés) associés à un temps de relaxation τ_C. Pour des systèmes non idéaux et selon les auteurs, le R_t peut être remplacé par un élément à phase constante $Q_t(i\omega)^{-\alpha}$. Pour ajuster les données expérimentales, les auteurs soustraient la contribution de C_m et le C_t est déterminée sur le palier de C'(ω). Ce modèle a été utilisé pour comparer l'influence de la longueur de chaîne carbonée sur la valeur de la

constante diélectrique et les différents paramètres extraits de l'ajustement, à savoir C_t, R_t et τ_C. Il n'est cependant pas expliqué dans cette étude à quoi est associée cette relaxation dipolaire des SAM adsorbés sur l'or et en solution aqueuse qui pourrait justifier l'utilisation du modèle de Cole-Cole. Dans le cas des SAM, les relaxations dipolaires en absence d'électrolyte, étudiées par spectroscopie diélectrique dynamique (SDD), sont observées entre -150 °C et -30 °C et seraient associées aux mouvements locaux des segments moléculaires près des groupements polaires adsorbés sur des surfaces et qui justifierait l'utilisation du modèle de Cole-Cole [135, 136].

4. Les interrogations industrielles et les défis scientifiques/techniques rencontrés

Il y a un accord dans la littérature sur l'effet protecteur des AF contre la corrosion généralisée, localisée et la corrosion-érosion (partie **I.2.2**). L'efficacité inhibitrice est fonction de plusieurs paramètres physico-chimiques. La concentration en AF optimale à injecter pour assurer une protection maximale ne fait pas l'unanimité. Celle-ci est souvent assimilée à la CMC. Cependant les valeurs (théorique ou expérimentale) trouvées dans la littérature sont plus élevées que les concentrations injectées actuellement dans les installations. Le milieu corrosif aurait un impact sur la CMC des AF (partie **I.2.3.1**).

Concernant l'effet de la température, une température critique entre 120 °C et 275 °C semble exister à partir de laquelle la solubilité des AF augmente en défaveur de l'adsorption sur les surfaces oxydées. Toutefois, les valeurs précises de la solubilité des AF n'ont pas été documentées. De plus, les études sur la stabilité thermique, les produits de décomposition thermique des AF et les cinétiques de leur décomposition sont insuffisamment détaillées dans la littérature (partie **I.2.3.3**). La présence des produits de décomposition à haute température peut rendre difficile la détection des AF dans les conditions des circuits eau / vapeur.

La cinétique d'adsorption et/ou de désorption (en présence ou en absence des AF en solution) n'est quasiment pas étudiée dans la littérature. Le peu d'études qui existe sur l'influence du temps sur l'adsorption et la désorption des AF sont réalisées en mesurant la concentration résiduelle en solution et concerne les couches « labiles » et non celles adsorbées directement sur les surfaces (partie **I.2.3.4**). Le rôle des produits de corrosion n'est pas considéré dans ces études.

Les mécanismes d'adsorption proposés dans la littérature sont de type radicalaire, de la physisorption ou de la chimisorption en fonction de la température et la formation des chélates ou de complexes. Ces mécanismes sont très peu vérifiés de manière expérimentale (partie **I.2.4.1**). Il y a cependant un consensus sur l'adsorption préférentielle des AF sur les oxydes (partie **I.2.3.3**) par rapport aux surfaces métalliques.

L'épaisseur de la barrière dépendrait de la nature de la surface ; elle serait de l'ordre de la monocouche pour les surfaces d'or ou de mica et des multicouches pour les surfaces d'acier ou de cuivre. Les couches d'ODA sont ordonnées en surface d'or et de mica. En ce qui concerne l'OLDA, l'organisation des molécules sur une surface de cuivre est hétérogène et elle semblerait dépendre de l'épaisseur de la couche (partie **I.2.4.2**). La compacité de la barrière n'est pas étudiée. Le lien entre les propriétés inhibitrices et structurales reste encore peu compris et étudié (partie **I.2.5**).

Que ce soit en fonctionnement ou à l'arrêt des installations plusieurs questionnements subsistent autour des AF [6, 15, 137]. **L'influence des paramètres physico-chimiques et thermodynamiques (concentration, solubilité, pH, température, teneur en oxygène dissous, durée, présence ou non des ions agressifs tels que les chlorures, conditions hydrodynamiques) sur la formation de la barrière des AF est un point très peu étudié dans la littérature.** La formation de la barrière désigne les mécanismes d'adsorption, la cinétique d'adsorption et la morphologie (épaisseur, structure, compacité) de la barrière résultante. **Le rôle de la nature de la surface (acier nu ou pré-oxydé) et le rôle des produits de corrosion qui peuvent se développer simultanément avec la formation de la barrière des AF est à clarifier. Le lien entre les propriétés structurales et l'efficacité inhibitrice reste un point critique dans l'étude des AF. Enfin, l'effet de ces mêmes paramètres physico-chimiques sur le vieillissement de la barrière est encore à élucider.** Le vieillissement de la barrière désigne la désorption des molécules en fonction de la température, en présence ou en absence des AF en solution, en présence ou en absence de produits de corrosion ainsi que la stabilité / dégradation de la barrière dans l'air (rôle de l'humidité et de l'oxygène).

D'un point de vue industriel, la réponse à ces questions permettrait :

- d'adapter le traitement anti-corrosion, en fonction de l'état de surface des installations pour favoriser l'adsorption efficace des AF (mécanismes d'adsorption) ;
- de mieux contrôler la quantité des AF injectées, la durée et la fréquence de l'injection. Ceci augmenterait les chances d'obtenir une barrière protectrice tout en assurant une gestion durable de l'eau. De plus, cela éviterait les surdosages qui peuvent être néfastes pour les installations **(cinétique d'adsorption / désorption et épaisseur de la barrière)** ;
- de connaître la durée de vie de la barrière sur la surface dans différentes conditions de fonctionnement de l'installation (**vieillissement de la barrière**) ;
- de sélectionner et/ou de synthétiser des inhibiteurs plus efficaces à l'avenir (**lien entre propriétés structurales et propriétés inhibitrices**).

La réponse à ces questions passe par une démarche scientifique rigoureuse. Cependant, la caractérisation *in situ* de ces couches minces organiques, d'épaisseur nanométrique, dans les conditions d'utilisation industrielle est particulièrement délicate ce qui complique l'établissement d'un lien entre la structure de la couche et ses propriétés protectrices. **Le premier verrou est donc la caractérisation *in situ* de ces couches minces (cinétique / épaisseur / structure).**

Une revue des techniques de caractérisation de surface pour des amines filmantes, d'autres inhibiteurs organiques de corrosion et des SAM a été réalisée et résumée dans le Tableau **I.2**. **L'accent est mis sur les techniques de caractérisation de surface permettant d'accéder aux épaisseurs et à la structure des couches minces ainsi qu'à leurs cinétiques d'adsorption/désorption ; points restant peu étudiés dans la littérature**.

Tableau I.1 Récapitulatif des techniques de caractérisation de surface permettant d'étudier les mécanismes d'adsorption, la cinétique d'adsorption et de désorption, ainsi que la structure et morphologie de la barrière des AF, d'autres inhibiteurs organiques ou des SAM.

		Utilisation	
		AF	Inhibiteurs / SAM
Mécanismes d'adsorption	XPS et Spectroscopie Auger	[29, 70, 79]	[138-141]
	Spectroscopie Raman et SERS	[72]	
	IR	[71, 74, 75, 142]	
Structure et morphologie de la barrière	Ellipsométrie	✗	
	PM-IRRAS	✗	[143]
	AFM	[70, 74, 75]	
	Réflectivité des rayons X	✗	[144]
Cinétique d'adsorption et de désorption	SPR	✗	[145, 146]
	QCM-D	✗	[147, 148]
	SIE	✗	[128-133]

Les mécanismes d'adsorption sont souvent étudiés par la **spectroscopie de photoélectrons X (XPS)**, la **spectroscopie Raman** et la **spectroscopie infrarouge (IR)**. Ces techniques sont également utilisées pour caractériser la présence des AF en surface mais sans étudier véritablement leurs mécanismes d'adsorption. L'XPS est une technique d'analyse d'extrême surface et donc très sensible à la rugosité du substrat qui rend difficile les interprétations relatives aux mécanismes d'adsorption des AF sur des surfaces rugueuses et corrodables. L'IR et la spectroscopie Raman sont, quant à elles, sensibles à la quantité de matière *i.e.* ne sont pas adapter pour étudier les couches minces nanométriques. Une alternative à la spectroscopie Raman est la **spectroscopie Raman exaltée de surface (SERS)** qui permet d'analyser des couches minces. Cependant, cette technique nécessite l'utilisation des surfaces d'or ou d'argent nanostructurées pour intensifier le signal Raman.

En ce qui concerne l'estimation de l'épaisseur des couches minces plusieurs techniques peuvent être mentionnées telles que l'**ellipsomètrie** (limite de détection de 10 nm), la **microscopie à force atomique (AFM)**, la **réflectivité des rayons X** ainsi que la **spectroscopie infrarouge de réflexion-absorption à modulation de polarisation (PM-IRRAS)** (limite de détection inférieure à 10 nm). Toutes ces techniques sont principalement réalisées *ex situ* (des montages spéciaux peuvent être mis en place pour des mesures *in situ*) et sont sensibles à la rugosité de surface. De plus, les indices de réfraction des molécules étudiées ainsi que des substrats sont des prérequis dans le cas de l'ellipsomètrie et du PM-IRRAS. Les amines filmantes ont été étudiées uniquement par AFM et pour des surfaces modèles telles que l'or et le mica. **Dans le cadre de ce travail, le PM-IRRAS a été choisi pour effectuer des analyses *ex situ* sur des surfaces d'acier et d'or**. Le principe de cette technique ainsi que ses avantages seront détaillés dans le Chapitre **II**.

Les techniques permettant de suivre *in situ* les cinétiques d'adsorption/désorption telles que la **microbalance à cristal de quartz avec une surveillance de la dissipation (QCM-D)** et la **résonance plasmonique de surface (SPR)** sont moins accessibles industriellement et ne permettent pas de différencier les phénomènes de corrosion et d'adsorption. La **spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)**, permet de distinguer les phénomènes de corrosion de ceux d'adsorption (**partie I.3.1**). Dans le domaine de la corrosion, la SIE est utilisée pour évaluer l'efficacité inhibitrice des molécules organiques et pour calculer l'épaisseur de la couche organique. Pour des systèmes SAM / or, la SIE est utilisée pour suivre *in situ* des cinétiques d'adsorption des SAM sur des surfaces telles que l'or ou le cuivre (**partie I.3.3**). Toutefois, l'interprétation des diagrammes est complexe surtout pour les inhibiteurs de corrosion en raison des contributions provenant des réactions électrochimiques de la corrosion. La constante de temps associée à la présence des molécules organiques, n'est pas toujours visible et/ou bien définie sur les diagrammes d'impédance. Elle semble cependant être liée à la présence d'un « film » organique sur la surface. Toutefois, les notions de « film » organique et « blocage géométrique » de la surface ne sont pas clairement définies dans la littérature et le rôle éventuel des produits de corrosion n'est pas considéré. **Un deuxième verrou est ainsi une meilleure compréhension de la réponse du système métal / inhibiteur / électrolyte en SIE dans un large spectre de conditions physico-chimiques.**

Chapitre II

Matériaux, techniques d'analyse et conditions expérimentales

Sommaire

1. Matériaux 44
1.1. Acier P265GH 44
1.2. Or 44
1.3. N-oléyl-1,3-propanediamine (OLDA) 45
2. Techniques d'analyse et conditions expérimentales 46
2.1. Techniques électrochimiques 46
2.2. Spectroscopie diélectrique dynamique (SDD) 54
2.3. Spectroscopie Raman 55
2.4. Spectroscopie infrarouge de réflexion-absorption par modulation de polarisation (PM-IRRAS) 56

Ce chapitre est dédié à la présentation des matériaux et des techniques de caractérisation utilisés dans ce travail. Les matériaux ainsi que leurs principales caractéristiques seront introduits dans un premier temps. Puis, pour chaque technique d'analyse, les dispositifs utilisés et les conditions expérimentales seront décrits.

1. Matériaux

1.1. Acier P265GH

La nuance d'acier au carbone choisie (P265GH) est couramment utilisée dans la fabrication des tuyauteries et appareils sous pression. La composition de l'acier est donnée dans le Tableau **II.1**. La microstructure, relevée après attaque au nital 4 % et montrée sur la Fig. **II.1**, met en évidence une phase ferrito-perlitique [149].

Tableau II.1 Composition chimique de l'acier P265GH en % massique (données fournisseur-SMB France).

Elément	**C**	**Mn**	**Si**	**Cu**	**Cr**	**Al**	**Fe**
Teneur (%m.)	0,14	1,03	0,22	0,05	0,04	0,04	Bal.

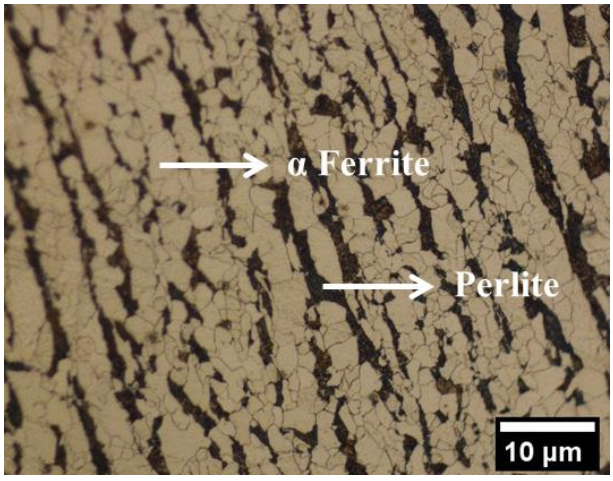


Fig. II.1 Micrographie optique après attaque au nital de la surface de l'acier P265GH.

1.2. Or

Deux types de substrats en or ont été utilisés pour les mesures SIE et pour les analyses de surface PM-IRRAS. Les expériences de SIE ont été réalisées à l'aide d'une électrode à disque tournant en or enrobée par une gaine en PEEK (Metrohm). Le diamètre du disque est de 3 mm et donc la surface d'analyse est de 0,07 cm^2. Pour les analyses PM-IRRAS, des substrats en or (200 nm d'épaisseur d'or déposé sur du verre) fournis par Ssens ont été utilisés.

1.3. N-oléyl-1,3-propanediamine (OLDA)

La molécule de N-oléyl-1,3-propanediamine (OLDA) dont la structure chimique est montrée sur la Fig. **I.3b** a été fournie par ODYSSEE Environnement et est utilisée sous forme pure. Cette structure chimique a été confirmée par des analyses infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) en réflexion totale atténuée (ATR). Les spectres FTIR-ATR de l'OLDA ont été réalisés avec un spectromètre ThermoScientific iS50 FTIR muni d'un accessoire ATR à réflexion unique (Specac) équipé d'un cristal de germanium (Ge) et d'un détecteur DTGS. La résolution de l'appareil est de 4 cm^{-1}. Un polariseur à grille en BaF_2 a été ajouté pour enregistrer les spectres parallèlement (polarisation *p*) et perpendiculairement (polarisation *s*) au plan d'incidence. Pour cette analyse, une couche mince d'OLDA a été déposée sur le cristal de Ge par évaporation de 15 µl préparé à partir de 1 mg d'OLDA dans 100 µl de chloroforme. Les spectres présentés sur la Fig. **II.2** sont une moyenne de 500 balayages individuels. L'attribution des bandes est donnée pour la polarisation *s*.

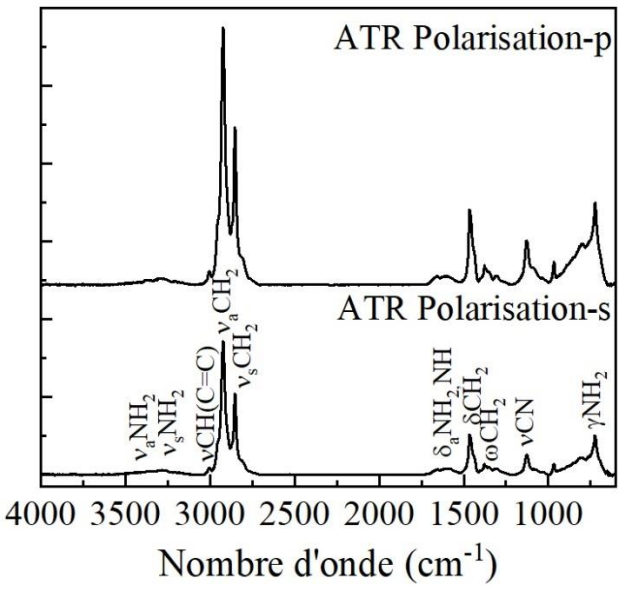


Fig. II.2 Spectres FTIR-ATR de la molécule d'OLDA en polarisation *p* et polarisation *s*.

Les bandes d'absorption observées sur les spectres ainsi que l'attribution des liaisons associées à partir des références [150] et [142] sont données dans le Tableau **II.2**. Les bandes à environ 3358 et 3263 cm^{-1} ainsi qu'à 1641 cm^{-1} confirment la présence des groupements d'amines primaire et secondaire. La bande d'absorption à 3004 cm^{-1} met en évidence la double liaison C=C. La position des bandes d'élongation asymétrique et symétrique des groupements CH_2 apporte des informations sur la conformation des molécules. En effet, pour des fréquences de vibration des élongations asymétrique et symétrique à 2918 et 2850 cm^{-1}, la molécule adopte une conformation dite « *trans zig-zag* » [151]. Lorsque les fréquences de vibration se déplacent

vers des nombres d'onde plus élevés comme c'est le cas de l'OLDA, notamment à 2924 et 2853 cm^{-1}, ceci indique majoritairement la présence des formes *gauches* dans la chaîne alkyle [143].

Tableau II.2 Attribution des bandes FTIR-ATR aux groupes fonctionnels constituant l'OLDA d'après [150] et [142].

Nombres d'onde (cm^{-1})	**Attribution des bandes d'absorption (s : symétrique, a : asymétrique)**
3358	ν_a -NH_2 (élongation)
3263	ν_s -NH_2 (élongation)
3004	ν -CH(C=C) (élongation)
2924	ν_a -CH_2 (élongation)
2853	ν_s -CH_2 (élongation)
1650, 1600	δ_a -NH_2, NH (déformation dans le plan)
1464	δ -CH_2 (déformation dans le plan)
1374	ω -CH_2 (déformation hors du plan)
1126	ν -CN (élongation)
728	γ -NH_2 (déformation dans le plan)

2. Techniques d'analyse et conditions expérimentales

2.1. Techniques électrochimiques

2.1.1. Dispositifs expérimentaux

Les suivis cinétiques de l'adsorption de l'OLDA et de la corrosion de l'acier au carbone ont été réalisés dans une cellule électrochimique à trois électrodes. La cellule en verre thermostatée à double paroi et d'une contenance de 200 mL est schématisée sur la Fig. **II.3**. L'électrode de travail est constituée d'un barreau cylindrique d'acier au carbone P265GH dont la surface latérale est entourée d'une gaine isolante, ne laissant que la section transverse d'un disque de surface 1 cm^2 en contact avec la solution. Le barreau d'acier au carbone est relié à un axe rotatif constituant une électrode à disque tournant (EDT). L'électrode de référence en KCl saturé type RedRod (E = + 0,204 V / ENH à 20 °C) a été choisie pour sa stabilité dans une large gamme de température (jusqu'à 100 °C). Cependant, pendant les mesures électrochimiques, la température de 75 °C, régulée à l'aide d'un bain thermostaté Julabo, n'a pas été dépassée. La contre-électrode est une grille cylindrique de platine de grande surface. Les mesures électrochimiques ont été réalisées avec un potentiostat Bio-Logic® VSP. Dans ce dispositif expérimental, la solution

est en contact avec l'air et contient de l'O_2 dissous (la solubilité d'O_2 dans l'eau en équilibre avec l'air à 25 °C est de 8,13 $mg.kg^{-1}$).

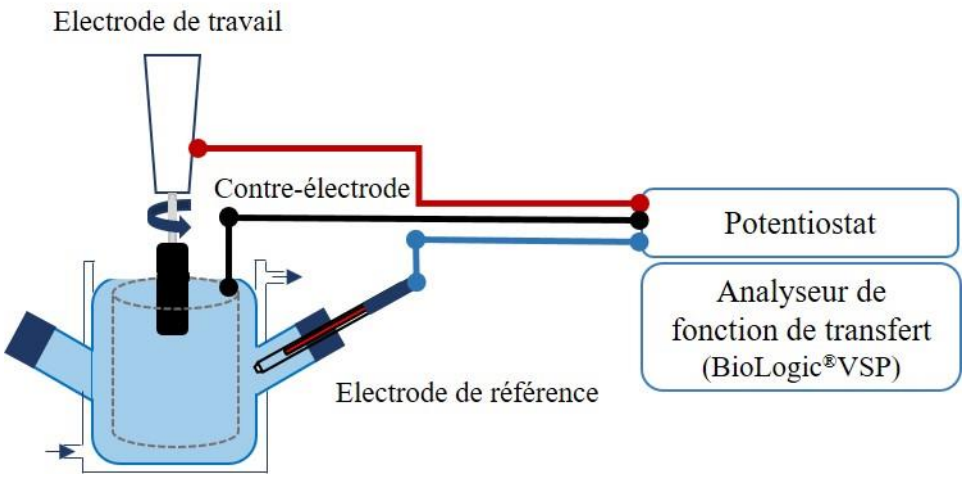


Fig. II.3 Schéma du montage pour réaliser des mesures électrochimiques en milieu aéré sur une électrode à disque tournant (EDT).

Pour réaliser des essais en milieu désaéré, le montage électrochimique a été modifié comme le montre la Fig. **II.4**.

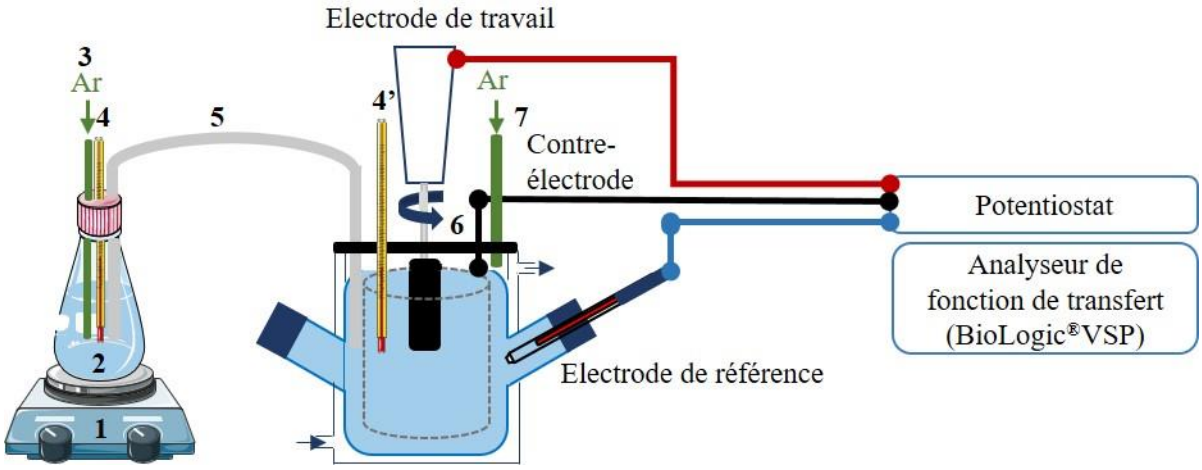


Fig. II.4 Schéma du montage pour réaliser des mesures électrochimiques sous atmosphère d'Ar sur une électrode à disque tournant (EDT).

Premièrement, la solution a été désaérée par un bullage à l'argon (3) pendant 15 minutes à la température d'étude dans un flacon en verre (2). La température dans le flacon en verre a été régulée à l'aide d'une plaque chauffante (1). Puis la solution est transférée dans la cellule électrochimique à travers un tuyau flexible (5). La cellule électrochimique a été fermée auparavant par un couvercle supérieur (6) et mise à la température d'étude pendant le bullage à l'argon. Un ciel d'argon (7) a été maintenu pendant les mesures. La température a été contrôlée

à l'aide de deux thermomètres placés dans le flacon en verre (4) et dans la cellule électrochimique (4'). Le montage permet de suivre la cinétique d'adsorption d'OLDA dès les premières minutes du contact de la surface de l'acier au carbone avec la solution tout en limitant la quantité d'O_2 dissous dans la solution. Cependant, la teneur en oxygène n'a pas été contrôlée pendant l'essai car les sondes à oxygène pourraient être endommagées par la solution à $pH_{25°C}$ = 11 et par la présence d'AF.

2.1.2. Conditions expérimentales

2.1.2.1. Milieux d'étude

La cinétique d'adsorption de l'OLDA sur l'acier au carbone a été étudiée pour différentes conditions expérimentales récapitulées dans le Tableau **II.3**. Pour un certain nombre d'essais, un électrolyte support a été ajouté (200 $mg.kg^{-1}$ de NaCl) afin d'étudier le rôle des ions chlorures mais aussi de diminuer la chute ohmique et de faciliter les mesures électrochimiques. Toutefois, pour les essais en milieu désaéré, le NaCl n'a pas été ajouté afin de mieux refléter les conditions opératoires rencontrées dans les circuits industriels où le milieu est peu conducteur. Le pH a été ajusté par de l'hydroxyde de sodium (NaOH 0,1 M). L'apport d'un réducteur d'oxygène (N, N-Diéthylhydroxylamine (DEHA)) en milieu désaéré a été étudié à une concentration de 26 $mg.kg^{-1}$ correspondant au rapport [DEHA] / [O_2] environ égal à 3 en milieu aéré et qui est employé pour le traitement d'eau en industrie. Cependant, en milieu désaéré, le ratio [DEHA] / [O_2] est supérieur à 3 en raison de la diminution du taux d'oxygène dissous.

La cinétique d'adsorption de l'OLDA sur l'or a été étudiée à 25 °C, en milieu aéré, $pH_{25°C}$ = 11 (ajusté par NaOH 0,1 M) et avec 5,8 $g.kg^{-1}$ de NaCl soit 0,1 M. Le choix de ces paramètres sera détaillé dans le Chapitre **V**.

En se basant sur les données de la littérature concernant l'influence de la concentration sur l'efficacité inhibitrice des AF [7, 42], la concentration de l'OLDA a été fixée à 100 $mg.kg^{-1}$ pour tous les essais. L'OLDA utilisée sous forme pure est peu soluble en solution aqueuse et en particulier à la concentration choisie. Toute solution, préparée avec de l'eau déionisée (18,2 MΩ.cm), a été mise sous agitation pendant 45 min à T_{amb} et en milieu aéré avant les mesures afin de réaliser un mélange homogène permettant d'obtenir des mesures électrochimiques reproductibles. Le pH et la conductivité des solutions ont été contrôlés avant et après les mesures électrochimiques de manière régulière. Pour toutes les conditions expérimentales étudiées, des essais en absence d'OLDA ont été également réalisés.

Tableau II.3 Récapitulatif des conditions expérimentales utilisées pour les suivis cinétiques de l'adsorption de l'OLDA sur l'acier et l'or.

Substrat	**Acier au carbone**								**Or**
Milieu	**Aéré**				**Désaéré**				**Aéré**
Electrolyte	NaCl (200 mg.kg^{-1})				NaCl (200 mg.kg^{-1})		Sans NaCl		NaCl (0,1 M)
pH$_{25°C}$	Non ajusté (≈ 7)	11	Non ajusté (≈ 7)	11	11				11
DEHA (26 mg.kg^{-1})					✓		✓	✓	
T (°C)	25		50		50		25	50	25
$\sigma_{25°C}$(mS.cm^{-1})	0,45	0,65					0,2		11,15

2.1.2.2. Préparation de surface

Avant chaque essai, l'électrode d'acier a été polie sous eau à l'aide de papier SiC jusqu'au grade 1200 (15 µm), rincée à l'eau déionisée et enfin séchée sous air comprimé.

L'électrode en or a été polie, avant chaque essai, à l'aide d'une suspension d'Al_2O_3, rincée à l'éthanol absolu et mise sous ultrasons à 25 °C pendant 5 min. Enfin, l'électrode a été exposée sous UV-Ozone pendant 15 min afin d'éliminer toute impureté organique éventuelle.

2.1.3. Protocoles expérimentaux : SIE et courbes intensité-potentiel

2.1.3.1. SIE : suivis cinétiques en isothermes

Afin d'étudier les étapes initiales de l'adsorption de l'OLDA, le protocole qui est détaillé ci-après et schématisé sur la Fig. **II.5**, a été mis en place. Une mesure du potentiel de circuit ouvert (OCP – *Open Circuit Potential en anglais*) a été effectuée pendant 20 s dès l'immersion de l'EDT dans la cellule électrochimique contenant la solution avec l'OLDA. Ceci a été suivi par l'enregistrement d'un spectre d'impédance réalisé à E_{corr} sous régulation potentiostatique sur une gamme de fréquences entre 100 kHz et 90 mHz avec 6 points par décade et une moyenne de 3 mesures par fréquence. La durée d'une mesure SIE est de 2 min. Les mesures d'OCP et de SIE constituent un cycle qui a été répété 47 fois pour une durée totale de 115 min. Cette étude cinétique a été complétée par une mesure d'OCP de 5 min et une mesure d'impédance à E_{corr} entre 100 kHz et 10 mHz avec 8 points par décade et une moyenne de 3 mesures par fréquence (t_{SIE} = 21 min). La durée totale d'un essai est de 140 min. Le choix a été fait de représenter les

valeurs des paramètres extraits en fonction des derniers temps d'acquisition des spectres, à savoir toutes les 2 min environ. Par exemple, les paramètres de la première mesure de SIE lancée à t = 20 s sont représentés pour t = 140 s.

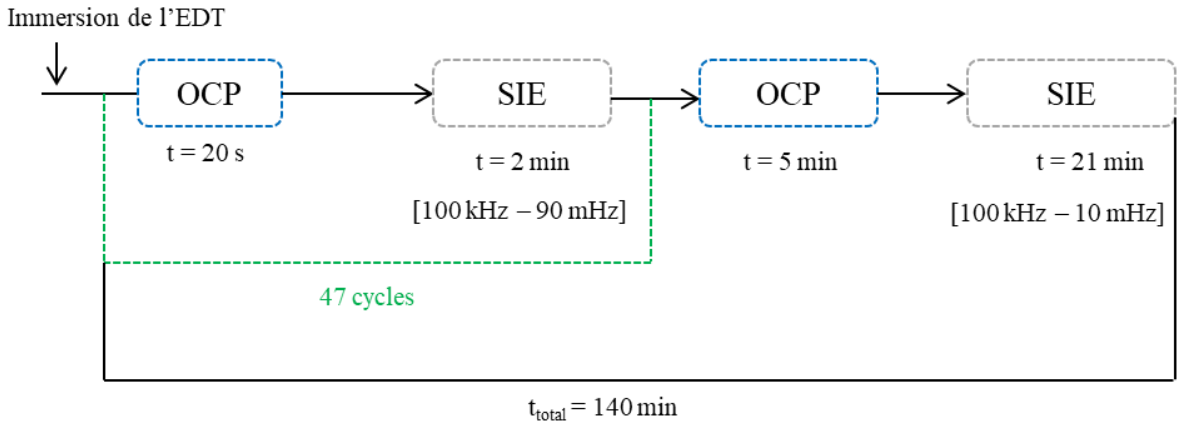


Fig. II.5 Schéma du protocole expérimental établi pour les suivis cinétiques de l'adsorption de l'OLDA en isotherme.

2.1.3.2. SIE : paliers de température

Des mesures de SIE ont été effectuées lors de paliers de température afin d'analyser la réponse du système électrochimique OLDA / acier lors des variations de température. La Fig. **II.6** représente l'évolution de la température au cours de l'essai.

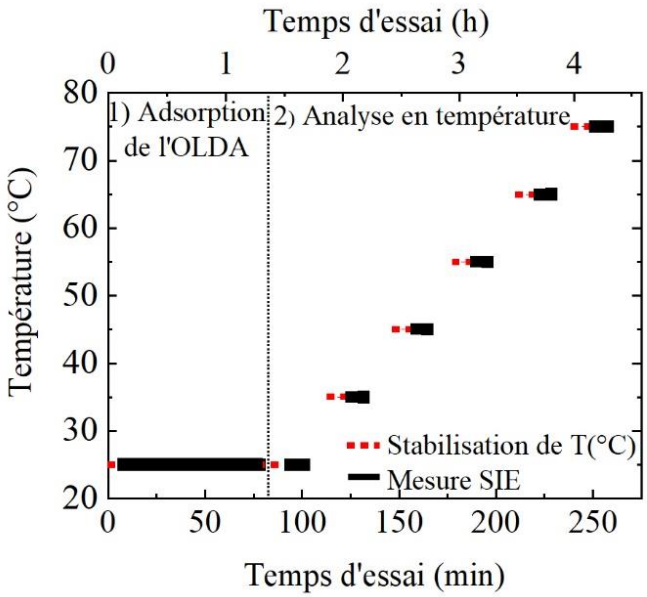


Fig. II.6 Schéma du protocole de l'essai décomposé en 1) adsorption l'OLDA et 2) paliers en température.

Premièrement, l'adsorption de l'OLDA a été réalisée pendant 80 min (1) avec les conditions expérimentales suivantes : $[OLDA]_{initiale}$ = 100 $mg.kg^{-1}$ / milieu désaéré / $pH_{25°C}$ = 11 / sans NaCl / 26 $mg.kg^{-1}$ DEHA. Deuxièmement, des mesures SIE ont été effectuées tous les 10 °C à partir de 25 °C jusqu'à 75 °C (2). Les lignes rouges désignent la température de consigne et les lignes noires la température mesurée lors des mesures d'impédance (t_{SIE} = 21 min). Des suivis de potentiel ont été réalisés pendant la stabilisation de la température (15 min environ) correspondant aux espaces entre deux mesures SIE (Fig. **II.6**). La durée totale de l'essai est de 4 h 30 min environ.

2.1.3.3. Courbes intensité-potentiel

Les courbes intensité-potentiel ont été obtenues dans une gamme de potentiel comprise entre 0,01 et -0,60 V par rapport à E_{corr} (domaine cathodique) et entre -0,01 et 0,80 V par rapport à E_{corr} (domaine anodique). Le balayage a été effectué séparément de E_{corr} vers le domaine cathodique ou anodique à une vitesse de 10 $mV.min^{-1}$. Chaque mesure a été effectuée avec différentes électrodes et différentes solutions.

2.1.4. Choix de paramètres des mesures électrochimiques

2.1.4.1. Choix de la gamme de fréquences

La gamme de fréquences choisie pour l'étude cinétique (100 kHz-90 mHz) permet de suivre simultanément l'adsorption de l'OLDA et la corrosion de l'acier ainsi que de réduire le temps de mesure de l'impédance à 2 min. La résolution temporelle est cruciale pour suivre les étapes initiales de ces processus et assurer la stationnarité du système électrochimique pendant la mesure. Sauf si précisé autrement, les données d'impédance supérieures à 10 kHz n'ont pas été prises en compte en raison de l'artefact expérimental lié principalement à la faible conductivité de la solution [152].

2.1.4.2. Choix de l'amplitude de mesure

L'amplitude de perturbation sinusoïdale est de manière générale de quelques millivolts afin d'assurer la linéarité du système électrochimique. Plusieurs amplitudes ont été testées entre 20 mV_{rms} et 100 mV_{rms} selon le milieu et la température étudiés. Deux exemples sont montrés ci-dessous (Fig. **II.7**).

La Fig. **II.7a** présente la variation de l'amplitude entre 20 et 50 mV_{rms} à 25 °C en présence d'OLDA au cours des suivis cinétiques pour un $pH_{25°C}$ non ajusté (≈ 7) / milieu aéré /

200 mg.kg^{-1} de NaCl. La Fig. **II.7b** présente la variation de l'amplitude entre 20 et 100 mV$_{rms}$ à 25 °C en présence d'OLDA pour un pH$_{25°C}$ = 11 / milieu désaéré / sans NaCl. Aucune différence notable en termes de linéarité du système électrochimique n'est remarquée entre les diagrammes d'impédance obtenus pour les deux cas. Cependant, le rapport signal/bruit à haute fréquence est optimisé pour des amplitudes plus grandes [153] surtout pour des solutions peu conductrices. Les mêmes tests de variation d'amplitude ont été effectués pour les autres températures étudiées et les mêmes observations ont été faites. À la vue de ces résultats, une amplitude de 50 mV$_{rms}$ a été choisie pour les suivis cinétiques de l'adsorption de l'OLDA pour tous les milieux étudiés. Pour les spectres complets avec OLDA (100 kHz-10 mHz) en milieu aéré ou désaéré, des amplitudes de 20 mV$_{rms}$ et 70 mV$_{rms}$ ont été appliquées, respectivement. Concernant l'étude de la cinétique de corrosion en absence d'OLDA en milieu aéré ainsi que pour les spectres complets (100 kHz-10 mHz) en milieu aéré et désaéré une amplitude de 20 mV$_{rms}$ a été appliquée.

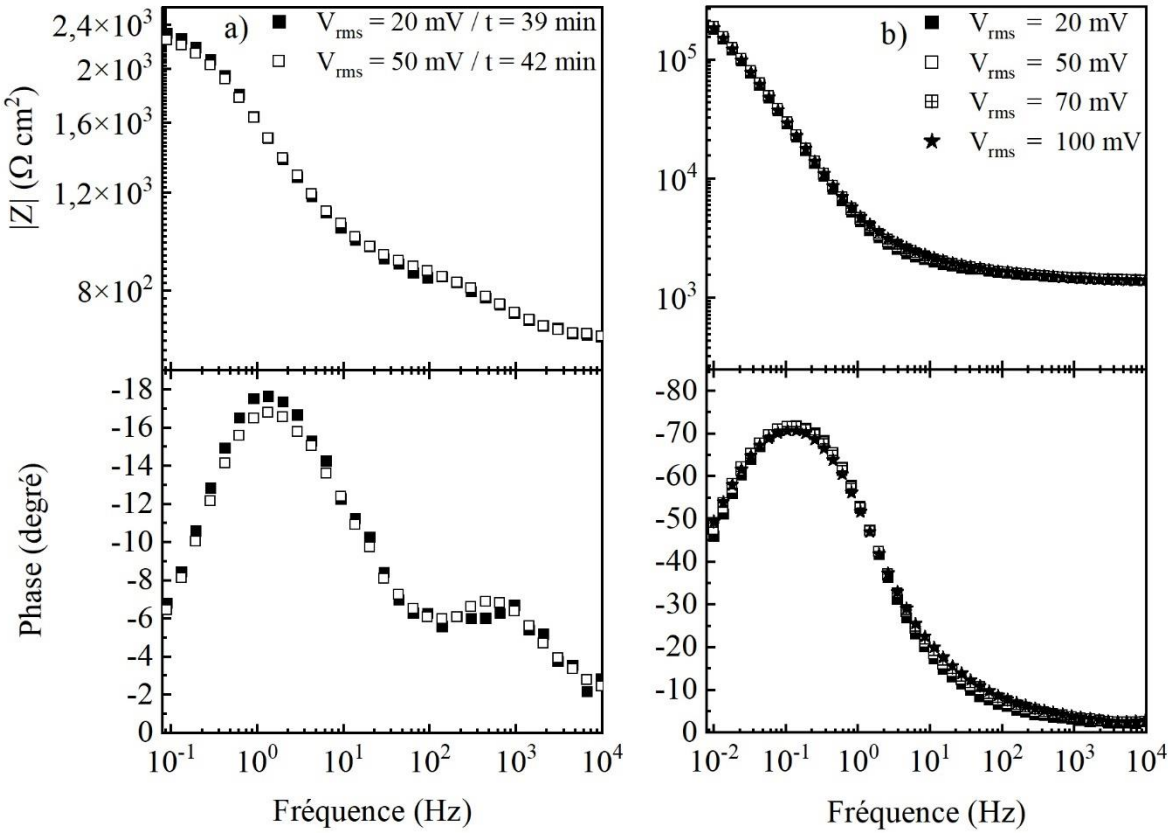


Fig. II.7 a) Diagrammes d'impédance en coordonnées de Bode à 39 min et 42 min d'immersion à 25 °C obtenus pendant les suivis cinétiques dans une solution de 100 mg.kg^{-1} OLDA / 200 mg.kg^{-1} NaCl / milieu aéré pour deux amplitudes : 20 mV$_{rms}$ et 50 mV$_{rms}$. b) Diagrammes d'impédance en coordonnées de Bode après 80 min d'immersion à 25 °C obtenus dans une solution de 100 mg.kg^{-1} OLDA / pH$_{25°C}$ = 11 / milieu désaéré pour quatre amplitudes : 20 mV$_{rms}$, 50 mV$_{rms}$, 70 mV$_{rms}$ et 100 mV$_{rms}$. Vitesse de rotation de l'électrode : 500 tr.min^{-1}.

2.1.4.3. Choix de la vitesse angulaire de rotation de l'EDT

L'utilisation d'une EDT (Fig. **II.8a**) provoque une circulation du fluide. Le fluide se déplace horizontalement du centre vers la périphérie de l'électrode au voisinage de celle-ci, tandis qu'il se déplace suivant un mouvement vertical ascendant au sein de la solution (Fig**. II.8b**). Le fluide à la surface du disque est alors renouvelé. Au voisinage de l'électrode, le régime de circulation est laminaire tant que le nombre de Reynolds demeure inférieur à 10^5 environ [154].

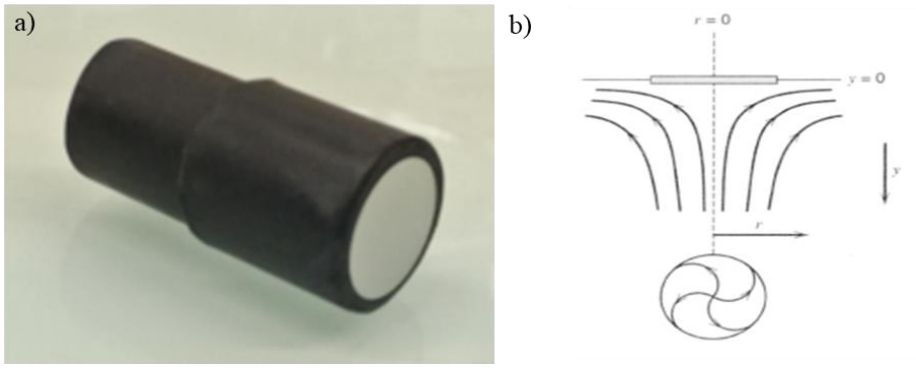


Fig. II.8 a) Electrode à disque tournant (EDT) en acier au carbone P265GH (S = 1 cm^2). b) Schéma du flux hydrodynamique crée par la rotation de l'EDT en solution [154].

Ochoa *et al*. [155] et Srisuwan *et al*. [156] ont étudié l'influence de la vitesse de la rotation de l'électrode sur l'inhibition de la corrosion par un mélage d'amines grasses et de sel d'acide phosphonocarboxylique. Ochoa *et al*. [155] ont rapporté que l'augmentation de la vitesse de rotation (200-2000 $tr.min^{-1}$) décroît les densités de courant anodique et favorise la formation des chélates entre les inhibiteurs et la couche d'oxyde/hydroxyde. Srisuwan *et al*. [156] ont observé un comportement non linéaire de la variation du courant de la corrosion en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode (400-2000 $tr.min^{-1}$). Dans ses travaux de thèse, Baux [7] a conclu que l'influence de la vitesse de rotation (250-4000 $tr.min^{-1}$) sur l'efficacité inhibitrice de l'ODA n'est pas nette. Cependant, pour une vitesse de rotation de 500 $tr.min^{-1}$, toute autre condition restant inchangée, une meilleure efficacité inhibitrice a été obtenue. Dans le cadre de ces travaux, la vitesse de rotation de l'EDT a été fixée à 500 $tr.min^{-1}$ pour toutes les conditions étudiées.

2.2. Spectroscopie diélectrique dynamique (SDD)

2.2.1. Principe de la mesure

La spectroscopie diélectrique dynamique (SDD) est une technique qui permet l'étude des modes de relaxation dipolaire et le transport de charges dans les matériaux diélectriques [157].

Les analyses par SDD de l'OLDA « bulk » ont été réalisées à l'aide d'une électrode interdigitée (EI), montrée sur la Fig. **II.9**. Le diamètre de l'électrode est de 20 mm. L'espacement entre les digits et la largeur d'un digit sont de 150 µm. Les digits d'une hauteur de 35 µm sont faits d'or déposé sur des couches de cuivre. La zone autour des microélectrodes est composée d'un matériau isolant dont la composition n'est pas connue [158].

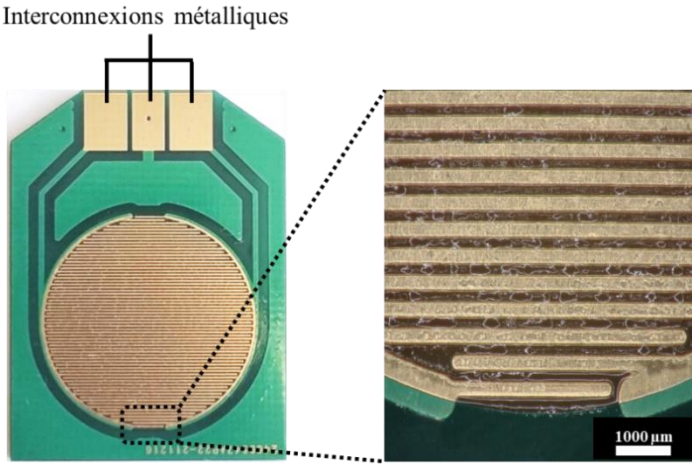


Fig. II.9 Electrode interdigitée (Novocontrol- BDS 1410-20-150) de diamètre 20 mm utilisée pour les analyses SDD.

Une tension sinusoïdale ($U^*(\omega,T)$) est appliquée de manière isotherme induisant un courant ($I^*(\omega,T)$) de même fréquence mais déphasé avec la tension appliquée. Le courant est dépendant de la fréquence (ω) et de la température (T) qui impactent les propriétés diélectriques du matériau. L'impédance complexe de l'échantillon est obtenue par le rapport entre la tension appliquée et le courant mesurée selon l'équation **II.1**.

$$Z^*(\omega,T) = \frac{U^*(\omega,T)}{I^*(\omega,T)} \qquad \textbf{II.1}$$

L'impédance complexe est liée à la capacité complexe ($C^*(\omega,T)$) de l'électrode interdigitée selon la relation **II.2**.

$$Z^*(\omega,T) = \frac{1}{i\omega C^*(\omega,T)} \qquad \textbf{II.2}$$

L'électrode interdigitée est conçue par un ensemble d'électrodes positives et négatives comme illustrée sur la Fig. **II.10**. Cette configuration crée une distribution du champ électrique principalement concentré à l'interface entre le substrat et le matériau à étudier. La capacité complexe ($C^*(\omega,T)$) de l'électrode interdigitée prend donc en considération les contributions provenant du substrat de l'électrode ($\varepsilon^*_{su}(\omega,T)$) ainsi que du matériau analysé ($\varepsilon^*_m(\omega,T)$) et s'exprime par la relation **II.3**. C_0 désigne la capacité de l'électrode interdigitée qui est de 7,32 pF (donnée fournisseur).

$$C^*(\omega,T) = C_0(\varepsilon^*_{su}(\omega,T) + \varepsilon^*_m(\omega,T)) \qquad \textbf{II.3}$$

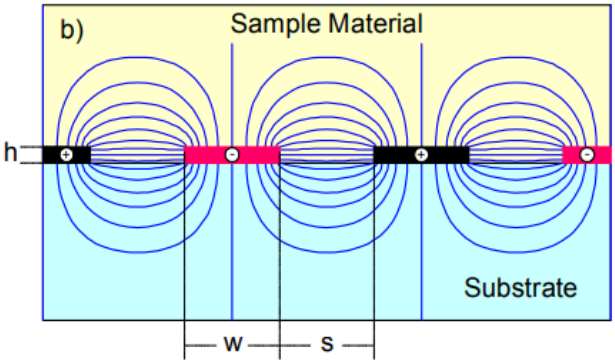


Fig. II.10 Vue latérale de l'électrode interdigitée dans la direction des digits. h : hauteur (*height en anglais*), w : largeur (*width en anglais*) et s : espacement (*spacing en anglais*) [158].

2.2.2. Dispositif expérimental

Les mesures ont été effectuées avec un spectromètre Novocontrol BDS 4000. La fréquence étudiée est 10^6 Hz - 10^{-2} Hz et la tension appliquée est de 700 mV. Un dispositif de régulation thermique par flux d'azote gazeux permet de réaliser les mesures en isotherme entre -125 °C et 50 °C par pas de 5 °C. Les valeurs des paramètres étudiés ont été calculées grâce au logiciel de mesure WinDETA.

2.3. Spectroscopie Raman

Les analyses par spectroscopie Raman ont été effectuées *via* un microscope confocal Raman Labram HR 800 de la société Horiba Jobin Yvon, utilisant une diode laser (12 mW) de longueur d'onde 532 nm. Des filtres d'atténuation ont été utilisés afin d'éviter toute dégradation du substrat en acier. Tous les spectres Raman ont été acquis à l'aide d'un réseau de 600 tr.mm^{-1} avec une résolution spectrale de 1 cm^{-1} et collectés avec un détecteur CCD (Synapse) refroidi à -60 °C par double effet Peltier. Les substrats ont été placés sous un objectif ×100 d'un microscope Olympus BX 41, avec une ouverture numérique de 0,9 donnant au

système une résolution spatiale de 0,7 µm en latéral et de 2,6 µm dans l'axe Z. La cartographie a été obtenue à l'aide d'une table motorisée XYZ avec un pas de mesure de 2 µm. Chaque spectre de la cartographie est la moyenne de 3 spectres individuels consécutifs entre 200 cm^{-1} et 3500 cm^{-1}. Les analyses de surface ont été réalisées sur les mêmes électrodes utilisées pour les mesures électrochimiques.

2.4. Spectroscopie infrarouge de réflexion-absorption par modulation de polarisation (PM-IRRAS)

2.4.1. Principe de la mesure

La spectroscopie PM-IRRAS permet de caractériser des couches minces d'une épaisseur inférieure à 10 nm déposées sur des surfaces métalliques. La technique de modulation de polarisation consiste à appliquer au faisceau infrarouge incident, déjà modulé à basse fréquence par l'interféromètre (f_i = 400-4000 Hz), une modulation très rapide (f_m = 50 kHz) de la polarisation entre les états linéaires parallèle (*p*) et perpendiculaire (*s*) au plan d'incidence de l'échantillon, au moyen d'un modulateur photoélastique transparent dans l'infrarouge. Le filtrage, la démodulation et le traitement mathématique de l'intensité détectée permettent d'obtenir un signal différentiel normalisé.

Ainsi, comparé à la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier conventionnelle, on obtient par cette méthode : une insensibilité quasi parfaite aux dérives et instabilités expérimentales liées à la normalisation en temps réel du signal modulé à haute fréquence par rapport à celui modulé à basse fréquence; une compensation quasi parfaite des absorptions isotropes de l'environnement de l'échantillon, permettant des mesures *in situ* à l'air libre ou dans des fluides même absorbants; une détection amplifiée de plusieurs ordres de grandeur des signaux caractéristiques de l'anisotropie de l'échantillon étudié du fait de la modulation et du caractère différentiel du signal obtenu.

Les spectres PM-IRRAS peuvent être exprimés en termes d'unités IRRAS conventionnels (**II.4**) en utilisant une procédure de calibration nécessitant le spectre PM-IRRAS de la surface métallique seule ainsi que des traitements mathématiques du signal. La procédure de calibration est détaillée dans les références [143, 159].

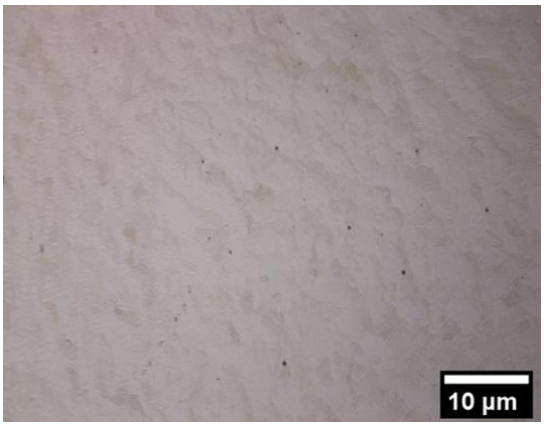
$$1 - \frac{R_p(d)}{R_p(0)} \qquad \textbf{II.4}$$

Avec $R_p(d)$ et $R_p(0)$ la réflectance polarisée parallèlement au plan d'incidence d'une couche déposée sur un substrat métallique et du substrat seul, respectivement.

2.4.2. Préparation des échantillons et dispositif expérimental

2.4.2.1. Préparation des échantillons

Des substrats en acier au carbone de 2 mm d'épaisseur et d'une surface de 1 cm^2 ont été préparés pour les analyses de surface. Les substrats ont été polis premièrement sous eau à l'aide de papier SiC jusqu'au grade 4000 (5 µm) ensuite avec une pâte diamantée jusqu'à 0,25 µm puis avec une suspension d'Al_2O_3. Enfin, ils ont été rincés avec de l'éthanol et séchés sous air chaud. Les observations au microscope optique ont révélé une surface homogène avec l'apparition des joints de grain (Fig. **II.11**). La rugosité de surface calculée par microscopie à force atomique (AFM) sur une surface de 10 μm^2 est de 24 ± 9 Å.



F**ig. II.11** Micrographie optique de la surface en acier après polissage avec la suspension d'Al_2O_3.

Les substrats en or ont été utilisés tels que reçus du fournisseur. Avant l'immersion dans le milieu d'étude, les substrats en acier et en or ont été exposés sous UV-Ozone pendant 15 min afin d'éliminer d'éventuelles impuretés organiques. Les substrats ont été fixés sur l'EDT afin de reproduire les conditions hydrodynamiques utilisées pour les essais électrochimiques (Ω = 500 $tr.min^{-1}$).

2.4.2.2. Dispositif expérimental

Les spectres PM-IRRAS de l'OLDA déposée sur les substrats en acier au carbone ou en or ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre FTIR ThermoNicolet Nexus 670 avec une résolution de 4 cm^{-1} en sommant plusieurs blocs de 1500 balayages (temps d'acquisition de 30 min). En général, huit blocs (durée d'acquisition de 4 h) étaient nécessaires pour obtenir des spectres PM-IRRAS avec un bon rapport signal/bruit. Les analyses ont été réalisées avec un angle d'incidence de 75 degrés, en ajoutant un modulateur photoélastique ZnSe (PEM, Hinds

Instruments, type III) après le polariseur [160]. Les analyses PM-IRRAS ont été effectuées à l'Institut des Sciences Moléculaire (ISM) de l'Université de Bordeaux.

2.4.3. Outils de détermination des épaisseurs de l'OLDA adsorbée

2.4.3.1. Calculs des constantes optiques de l'OLDA, de l'acier et de l'or

Les constantes optiques anisotropes (indice de réfraction $n(\bar{v})$ et coefficient d'extinction $k(\bar{v})$ dans les trois dimensions spatiales) de l'OLDA ont été déterminées à partir des spectres ATR polarisés, en utilisant l'interdépendance des constantes $n(\bar{v})$ et $k(\bar{v})$ par les relations de Kramers-Kronig. Dignam *et al.* [161] ont montré comment les relations de Kramers-Kronig peuvent être appliquées aux spectres ATR polarisés *s*. Les constantes optiques dans le plan (n_{xy} et k_{xy}) ont été calculées à partir du spectre ATR polarisé en *s*, tandis que les constantes optiques hors du plan (n_z et k_z) ont été déterminées à partir du spectre ATR polarisé *p* et des constantes n_{xy} et k_{xy} calculées auparavant. Enfin, les constantes optiques isotropes de l'OLDA, montrées sur la Fig. **II.12**, ont été calculées à partir des constantes optiques dans le plan et hors du plan en utilisant les relations **II.5** et **II.6**.

$$n_{iso} = \frac{(2n_{xy} + n_z)}{3} \qquad \textbf{II.5}$$

$$k_{iso} = \frac{(2k_{xy} + k_z)}{3} \qquad \textbf{II.6}$$

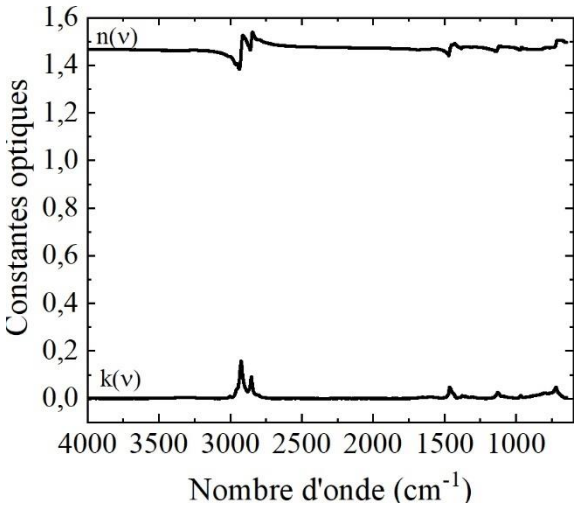


Fig. II.12 Les constantes optiques isotropes de l'OLDA calculées à partir des spectres FTIR-ATR polarisés en *s* et en *p*.

Les constantes optiques de l'acier, montrées sur la Fig. **II.13a,** ont été calculées à partir du modèle de Drude (ν_p = 38000 cm^{-1}, Γ_p = 16000 cm^{-1} and ε_∞ = 4), tandis que les constantes optiques de l'or (Fig. **II.13b**) ont été trouvées dans la littérature [162].

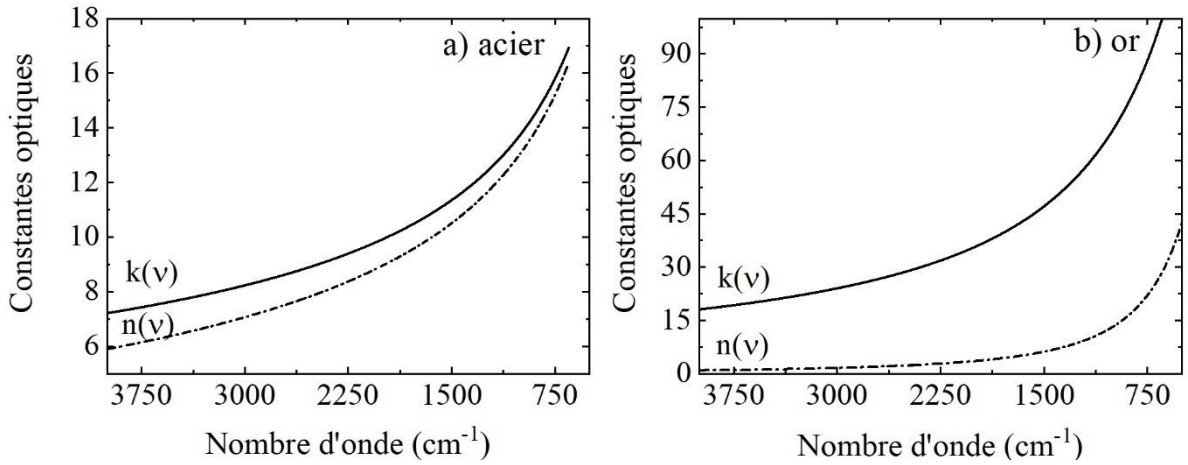


Fig. II.13 Constantes optiques a) de l'acier calculées à partir du modèle de Drude et b) de l'or [162].

2.4.3.2. Simulation des spectres IRRAS théoriques

Le logiciel utilisé pour simuler les spectres IRRAS des couches minces déposées sur des surfaces métalliques est basé sur le formalisme matriciel d'Abeles [163, 164] qui a été généralisé pour des couches anisotropes [165]. Plusieurs paramètres ont été fixés tels que l'épaisseur de la couche, l'angle d'incidence (75 degrés) ainsi que la polarisation du faisceau infrarouge. Les spectres simulés sont présentés sur la Fig. **II.14**. L'intensité de la bande ν_a -CH_2 a été tracée en fonction de l'épaisseur simulée de la couche d'OLDA sur les deux surfaces métalliques. Le calcul des épaisseurs a été réalisé pour des couches homogènes, isotropes et compactes. Une dépendance linéaire de l'intensité IRRAS avec l'épaisseur de la couche de l'OLDA a été obtenue pour les deux systèmes. Ces relations ont été utilisées par la suite pour calculer les épaisseurs expérimentales de l'OLDA adsorbée sur l'acier et l'or.

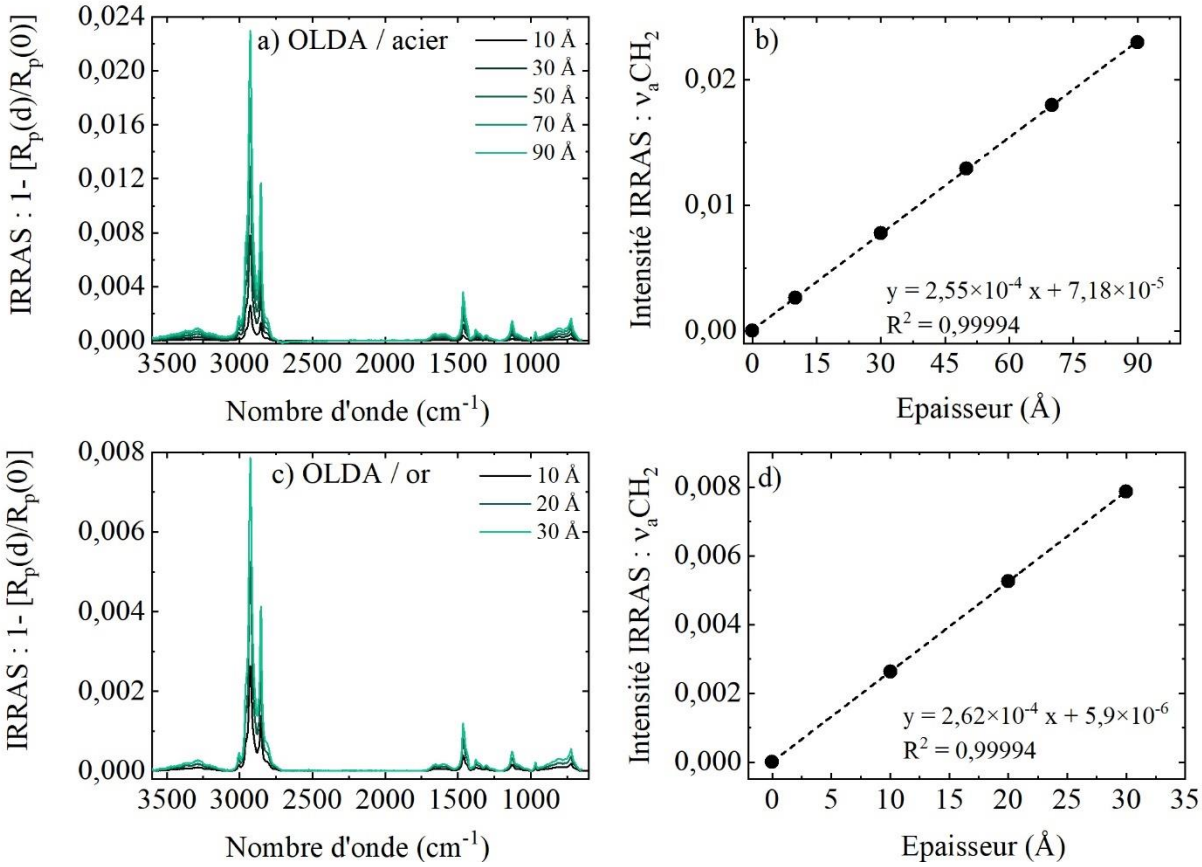


Fig. II.14 Spectres simulés des couches d'OLDA sur a) l'acier et c) l'or. Les relations linéaires entre l'épaisseur de la couche de l'OLDA et l'intensité IRRAS de la bande ν_a -CH_2 sur b) l'acier et d) l'or.

Chapitre III

Cinétique d'adsorption de l'OLDA sur l'acier au carbone : rôle des produits de corrosion

Sommaire

1. Suivis cinétiques de l'adsorption de l'OLDA et de la corrosion de l'acier au carbone 63
1.1. Variation du potentiel de corrosion au cours du temps d'immersion 63
1.2. Diagrammes d'impédance : influence du temps et de la température 64
1.3. Analyse de la partie basse fréquence : efficacité inhibitrice de corrosion 66
1.4. Analyse de la partie haute fréquence : variation de la capacité 68
1.5. Reproductibilité des essais 69
1.6. Observations de surface en fonction du temps d'immersion et de température 72
2. Caractérisation *ex situ* de l'OLDA adsorbée sur l'acier 73
2.1. Analyses de surface par spectroscopie Raman 73
2.2. Analyses de surface par PM-IRRAS 75
3. Conclusions 79

Ce chapitre est consacré aux suivis cinétiques de l'adsorption de l'OLDA sur la surface de l'acier au carbone. Dans un premier temps, un protocole pour l'acquisition des spectres d'impédance a été établi pour suivre les processus qui se produisent à l'interface dès le début de l'immersion de l'EDT dans une solution avec et sans OLDA (partie **II.2.1.3.1**). Ainsi, des mesures du potentiel de corrosion et des diagrammes d'impédance ont été répétées plusieurs fois pendant deux heures. A partir des diagrammes d'impédance, deux paramètres ont été extraits au cours du temps d'immersion : la résistance de transfert de charge utilisée pour calculer l'efficacité inhibitrice et la variation de la capacité à haute fréquence pour caractériser l'adsorption de l'OLDA. Cette étude a été complétée par des techniques d'analyse de surface *ex situ* telles que les spectroscopies Raman et PM-IRRAS. Les analyses par spectroscopie Raman ont permis une caractérisation détaillée des produits de corrosion en absence et en présence d'OLDA et de la distribution de cette dernière sur la surface de l'acier au carbone. Les analyses PM-IRRAS ont permis d'estimer un ordre de grandeur de l'épaisseur de l'OLDA adsorbée sur la surface d'acier mais aussi sur une surface modèle telle que l'or. Les résultats de ce chapitre ont donné lieu à une publication [166]. Les conditions physico-chimiques étudiées ainsi que les techniques utilisées sont récapitulées dans le Tableau **III.1**.

Tableau III.1 Récapitulatif des essais réalisés et présentés dans le Chapitre **III**.

	Acier au carbone				**Or**	
	Sans OLDA		Avec OLDA		Avec OLDA	
	Conditions physico-chimiques					
Milieu	Aéré					
Electrolyte	NaCl (200 mg.kg^{-1})					
pH$_{25°C}$	Non ajusté					
T(°C)	25	50	25	50	25	50
	Analyses réalisées					
SIE	✓	✓	✓	✓		
	2-140 min d'immersion					
Spectroscopie Raman	✓	✓	✓	✓		
	140 min					
PM-IRRAS			✓	✓	✓	✓
			2, 10, 30 min	2, 5 min	10 min	10, 30, 90 min

1. Suivis cinétiques de l'adsorption de l'OLDA et de la corrosion de l'acier au carbone

1.1. Variation du potentiel de corrosion au cours du temps d'immersion

La Fig. **III.1** montre la variation du potentiel de corrosion (OCP) de l'acier au carbone en fonction du temps d'immersion pour les deux températures étudiées (25 °C et 50 °C). La première mesure d'OCP a été réalisée pendant les 20 premières secondes suite à l'immersion de l'EDT dans la solution contenant l'OLDA. Les espaces entre deux mesures d'OCP correspondent au temps d'acquisition des spectres d'impédance (2 min). Ce cycle de mesure (OCP + SIE) a été répété pendant 115 min.

Pour les deux températures, la variation de l'OCP pendant 2 min est négligeable ce qui permet l'acquisition des spectres d'impédance stables dans la gamme de fréquences choisie. Sa variation, pendant la durée totale de l'essai (120 min) indique que l'état d'équilibre[7] du système électrochimique est atteint pour les deux températures. A 50 °C, l'OCP se déplace vers des valeurs plus cathodiques en fonction du temps d'immersion, suggérant une accélération de la vitesse de corrosion avec l'augmentation de la température en accord avec la littérature [68, 167].

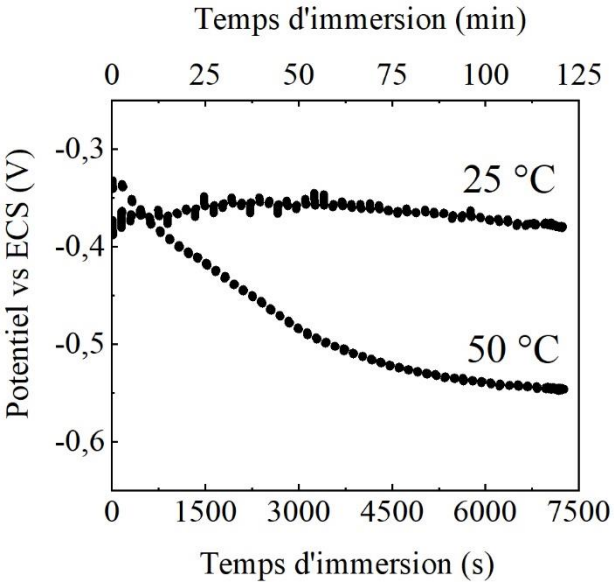


Fig. III.1 Variations de l'OCP obtenues au cours du temps d'immersion à 25 °C et à 50 °C pour l'acier au carbone immergé dans une solution aérée de 100 mg.kg^{-1} OLDA / 200 mg.kg^{-1} NaCl.

[7] Dans le cadre de ce travail, un état d'équilibre du système électrochimique désigne l'équilibre qui s'établit entre l'adsorption de l'OLDA et la corrosion de l'acier pendant la durée de l'essai.

1.2. Diagrammes d'impédance : influence du temps et de la température

Les Fig. **III.2** et Fig. **III.3** montrent quelques spectres d'impédance (10 kHz-90 mHz) enregistrés de 2 min à 115 min d'immersion, avec et sans OLDA à 25 °C et 50 °C, respectivement. Le spectre complet (10 kHz-10 mHz) correspondant à un temps d'immersion de 140 min est également rapporté dans les mêmes figures.

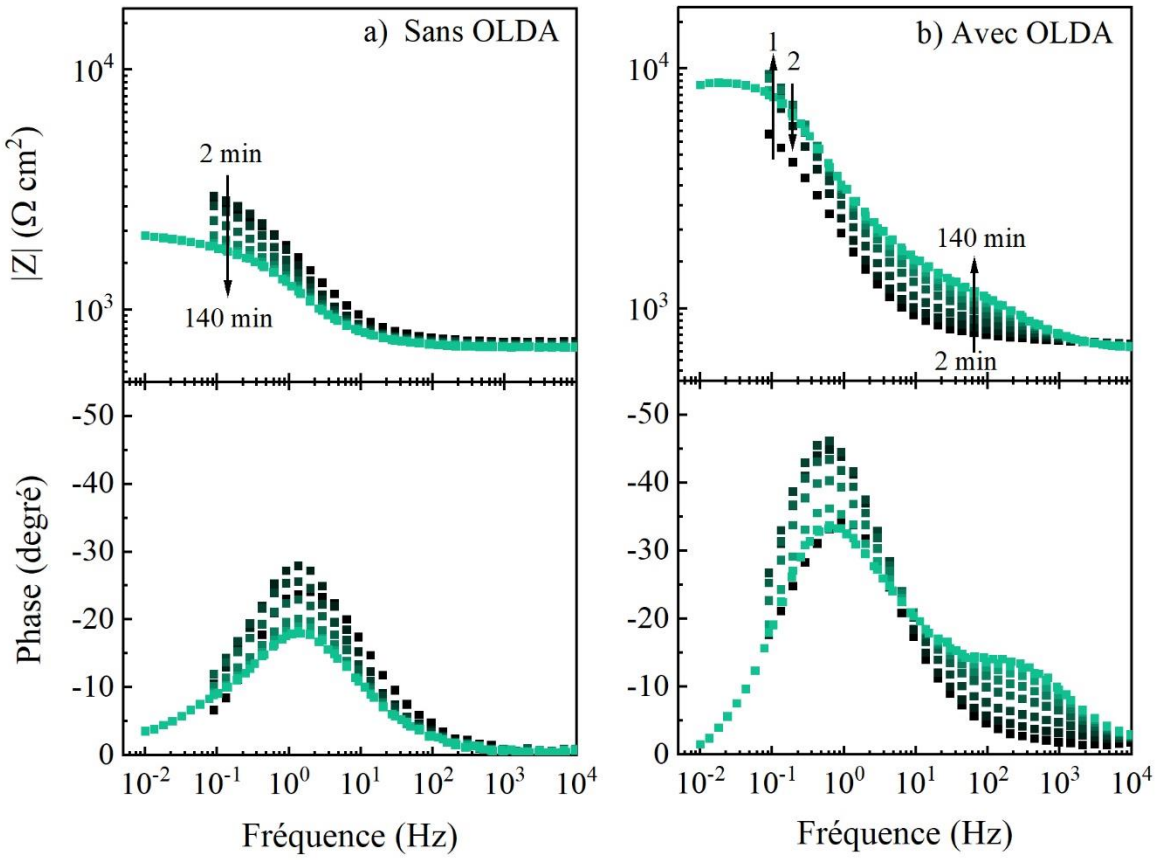


Fig. III.2 Diagrammes d'impédance en coordonnées de Bode en fonction du temps d'immersion (2 min à 140 min) à 25 °C et en milieu aéré obtenus a) dans une solution de 200 mg.kg^{-1} NaCl sans OLDA et b) dans une solution de 100 mg.kg^{-1} OLDA / 200 mg.kg^{-1} NaCl. La flèche 1 correspond aux spectres de 2 min à 40 min d'immersion et la flèche 2 à ceux de 40 min à 140 min.

A 25 °C et sans OLDA (Fig. **III.2a**), les diagrammes montrent une seule constante de temps attribuée à la résistance de transfert de charge (R_{tc}) et la capacité interfaciale [55, 76]. Le module et l'angle de phase diminuent entre 2 min et 140 min ce qui suggère l'augmentation de la vitesse de corrosion au cours du temps d'immersion. En présence d'OLDA (Fig. **III.2b**), les diagrammes montrent deux constantes de temps. La première à basse fréquence est attribuée à la R_{tc} et la capacité interfaciale comme pour les spectres sans OLDA. Le module et l'angle de phase augmentent pendant 40 min et ensuite diminuent légèrement jusqu'à la fin de l'essai. Une

deuxième constante de temps (10^4 Hz-10^2 Hz) apparaît progressivement au cours du temps d'immersion jusqu'à sa stabilisation à partir de 75 min et jusqu'à la fin de l'essai (140 min). Cette constante de temps a été associée à la présence des inhibiteurs adsorbées sur la surface [76].

A 50 °C et sans OLDA (Fig. **III.3a**), les spectres d'impédance montrent deux constantes de temps. La première (10^2 Hz-0,42 Hz) est attribuée à la R_{tc} et la capacité interfaciale. La seconde (0,42-10^{-2} Hz) apparaît à partir de 1 h d'immersion : sa présence est plus évidente après 140 min d'immersion, quand les basses fréquences sont enregistrées. Cette deuxième constante de temps peut être attribuée à la diffusion de l'oxygène dissous [167].

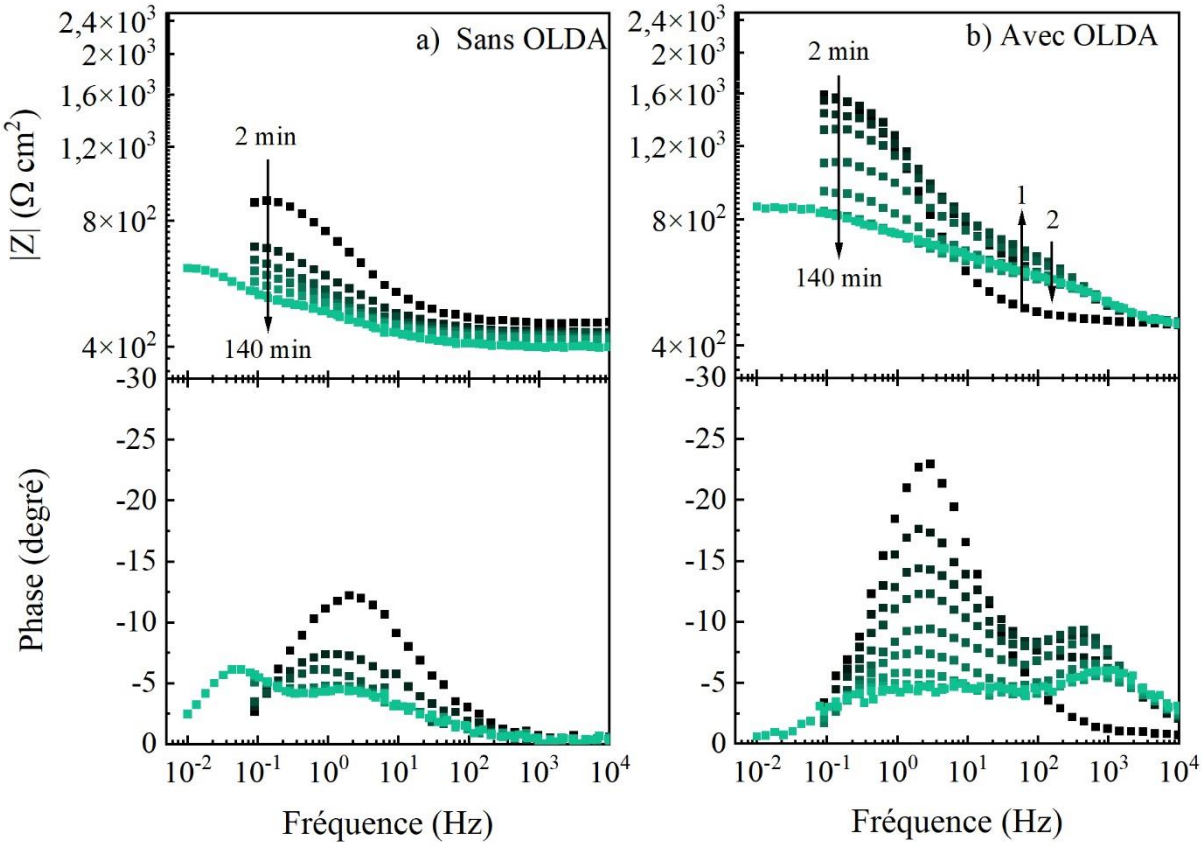


Fig. III.3 Diagrammes d'impédance en coordonnées de Bode en fonction du temps d'immersion (2 min à 140 min) à 50 °C obtenus a) dans une solution de 200 mg.kg^{-1} NaCl sans OLDA et b) dans une solution de 100 mg.kg^{-1} OLDA / 200 mg.kg^{-1} NaCl. La flèche 1 correspond aux spectres de 2 min à 75 min d'immersion et la flèche 2 à ceux de 75 min à 140 min.

En effet, pour une pression constante de 1 bar, la solubilité de l'oxygène diminue lorsque la température augmente de 8,13 mg.kg^{-1} à 25 °C à 5,40 mg.kg^{-1} à 50 °C [168, 169]. A 50 °C, en raison de l'accélération de la corrosion, la réduction de l'oxygène, contrôlée par le processus de diffusion est limitée davantage. De plus, la formation progressive des produits de corrosion avec le temps d'immersion peut également limiter la réduction de l'oxygène sur la surface de

l'acier au carbone [170]. C'est pourquoi la constante de temps liée à la diffusion de l'oxygène est présente à 50 °C et pas à 25 °C, pour les mêmes temps d'immersion et gamme de fréquences. En présence d'OLDA (Fig. **III.3b**), les spectres d'impédance montrent deux constantes de temps comme observées à 25 °C. La première à basse fréquence est attribuée à la R_{tc} et la capacité interfaciale ; le module et l'angle de phase diminuent jusqu'à la stabilisation à partir de 75 min d'immersion. La deuxième constante de temps (10^4 Hz-10^2 Hz), associée à la présence d'OLDA est visible à partir de 5 min d'immersion ; elle évolue pour atteindre un maximum puis diminue jusqu'à la stabilisation après 75 min.

Pour les deux températures étudiées, en présence d'OLDA, l'apparition d'une constante de temps à haute fréquence ainsi que les valeurs plus élevées du module à basse fréquence indiquent : l'adsorption de l'OLDA sur la surface de l'acier au carbone pour ces conditions physico-chimiques et la diminution de la vitesse de corrosion en présence de l'inhibiteur [51, 55, 76]. En outre, les valeurs du module d'impédance avec et sans OLDA à 50 °C sont inférieures aux valeurs obtenues à 25 °C suggérant une accélération de la corrosion due à l'augmentation de température, en accord avec les résultats d'OCP (Fig. **III.1**). Les spectres d'impédance au cours du temps d'immersion obtenus en présence d'OLDA à 25 et 50 °C indiquent que deux phénomènes se produisent simultanément sur la surface de l'acier au carbone : l'adsorption des molécules d'OLDA et la corrosion de l'acier au carbone. Les deux phénomènes sont fonction du temps d'immersion et de la température, établissant ainsi un système dynamique dans lequel l'adsorption de l'OLDA est en compétition avec les processus de corrosion de l'acier jusqu'à ce que l'état d'équilibre soit atteint pendant la durée de l'essai. A partir des diagrammes d'impédance, deux paramètres ont été extraits en fonction du temps d'immersion : la R_{tc}, utilisée pour calculer l'efficacité inhibitrice, et la capacité à haute fréquence.

1.3. Analyse de la partie basse fréquence : efficacité inhibitrice de corrosion

Dans un premier temps, la cinétique d'adsorption de l'OLDA a été suivie de manière indirecte en calculant l'efficacité inhibitrice de corrosion [171] au cours du temps d'immersion. L'efficacité inhibitrice a été calculée selon la relation **I.8**. Les valeurs de R_{tc} ont été déterminées graphiquement à partir des diagrammes d'impédance avec et sans OLDA à 25 °C et 50 °C (Fig. **III.2** et Fig. **III.3**). Etant donné qu'à basse fréquence l'angle de phase est proche de zéro, la valeur de R_{tc} a été déterminée à partir de la valeur du module à la dernière fréquence enregistrée (90 mHz) en soustrayant la valeur de R_e, déterminée à haute fréquence (10^4 Hz). Les valeurs de R_{tc} après 140 min d'immersion sont données dans la partie **III.1.5**. Les variations de l'efficacité inhibitrice à 25 °C et à 50 °C en fonction du temps d'immersion sont montrées sur la Fig. **III.4**.

A 25 °C, l'efficacité inhibitrice est d'environ 52 % après 2 min d'immersion et ceci augmente progressivement jusqu'à 75 min d'immersion. De 75 min à 140 min d'immersion, l'efficacité inhibitrice se stabilise à 84 % ce qui indique que le système atteint un état d'équilibre en accord avec la variation de l'OCP.

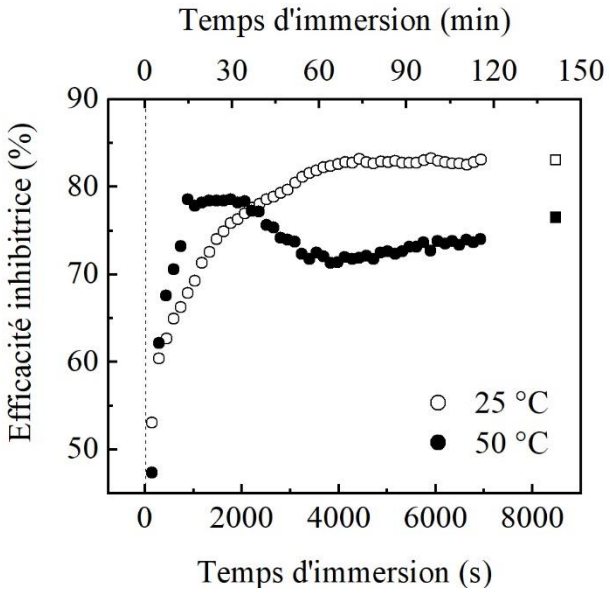


Fig. III.4 Efficacités inhibitrices de l'OLDA en fonction du temps d'immersion à 25 °C (○) et 50 °C (●). Les derniers points correspondent aux spectres complets après 140 min d'immersion à 25 °C (□) et 50 °C (■).

A 50 °C, l'efficacité inhibitrice est d'environ 50 % pour 2 min d'immersion et elle augmente rapidement pendant les 30 premières minutes jusqu'à atteindre un maximum d'environ 80 %. Après 30 min d'immersion, l'efficacité diminue et se stabilise à environ 74 %. La corrosion, processus thermiquement activé, prend le pas sur l'adsorption de l'OLDA à partir de 30 min d'immersion en diminuant ainsi la valeur de l'efficacité inhibitrice. Jiang *et al.* [68] ont rapporté le même phénomène concernant l'efficacité inhibitrice de l'OLDA sur une surface en acier au carbone dans une solution de 37 %m. HCl par des mesures de perte de masse. La diminution de l'efficacité inhibitrice à 60 °C a été attribuée à l'accélération de la corrosion par l'augmentation de la température.

Pour les deux températures étudiées, l'efficacité inhibitrice est d'environ 50 % à 2 min d'immersion, ce qui traduit une adsorption rapide de l'OLDA sur la surface de l'acier au carbone. L'affinité de la molécule d'OLDA avec l'acier nu et/ou les produits de corrosion peut expliquer cette cinétique rapide. Un autre facteur important est la concentration initiale élevée en OLDA (100 $mg.kg^{-1}$). Subramanian *et al.* [128] ont noté que pour des concentrations élevées

(1 mM), l'adsorption des alcanethiols sur des surfaces en or était rapide avec un recouvrement de surface de 40 % pendant les premières 500 ms.

L'efficacité inhibitrice est souvent assimilée au recouvrement de surface et utilisée pour déterminer des isothermes d'adsorption [88]. Cependant, dans cette étude, l'efficacité inhibitrice ne peut pas être considérée uniquement comme un recouvrement de la surface de l'acier. L'éventuelle adsorption d'OLDA sur les produits de corrosion ainsi que l'interaction des chaînes alkyles entre elles doivent également être considérées [111]. En conséquence, l'analyse des données par des modèles cinétiques, tels que Langmuir ou Freundlich n'est pas appropriée.

1.4. Analyse de la partie haute fréquence : variation de la capacité

L'adsorption de l'OLDA peut être investiguée de manière directe en transformant les données d'impédance à haute fréquence en capacité réelle (C'(ω)) [128-133], à l'aide de l'équation **I.13**. A titre d'exemple, la Fig. **III.5** montre la variation de la capacité réelle extraite à 300 Hz en fonction du temps d'immersion pour les deux températures étudiées. Le choix de la fréquence sera détaillé dans le Chapitre **V**.

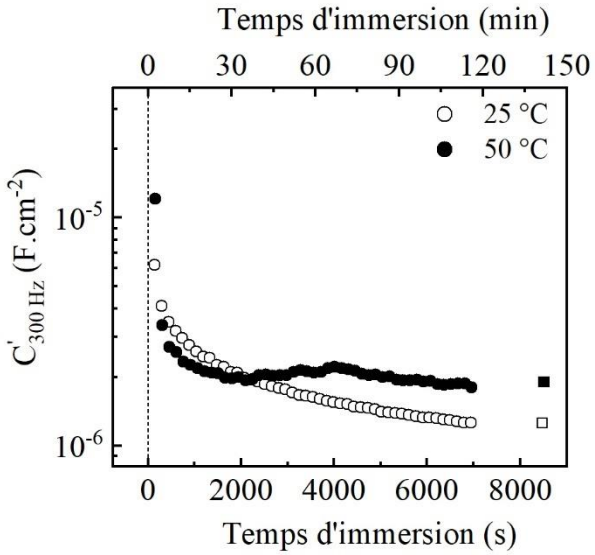


Fig. III.5 Variations de la capacité réelle (C'(ω)) à 300 Hz en fonction du temps d'immersion à 25 °C (○) et 50 °C (●). Les derniers points correspondent aux spectres complets après 140 min d'immersion à 25 °C (□) et 50 °C (■).

A 25 °C, la capacité diminue progressivement jusqu'à la stabilisation ce qui traduit l'adsorption de l'OLDA sur la surface d'acier au cours du temps d'immersion en accord avec la littérature [128-133]. La variation de la capacité confirme la corrélation entre l'adsorption de l'OLDA et la variation de l'efficacité inhibitrice [65]. A 50 °C, la capacité diminue plus

rapidement pendant les 25 premières minutes qu'à 25 °C. Il est possible qu'avec l'augmentation de la température, la mobilité des molécules d'OLDA augmente dans la solution en favorisant l'accès de l'OLDA à la surface et donc une adsorption plus rapide [68]. Une autre possibilité est l'adsorption de l'OLDA sur la quantité plus importante de produits de corrosion qui se forment plus rapidement avec l'augmentation de la température dès les premiers temps d'immersion. Après 30 min, la variation de la capacité montre des fluctuations. Les fluctuations correspondent à l'intervalle de temps (30-75 min) pour lequel l'efficacité inhibitrice diminue. Il est probable que la vitesse de corrosion s'accélère pendant cet intervalle de temps, ce qui conduirait à une désorption partielle des molécules d'OLDA de la surface [133]. Cependant, un état d'équilibre est atteint à partir de 75 min d'immersion jusqu'à la fin de l'essai.

1.5. Reproductibilité des essais

Pour toutes les conditions étudiées, les essais ont été réalisés entre 2 et 5 fois pour vérifier la reproductibilité de la mesure. Les essais de reproductibilité ont été réalisés avec différentes électrodes en acier au carbone et différentes solutions.

La Fig. **III.6a** montre les diagrammes d'impédance des 4 essais réalisés en absence de l'OLDA à 25 °C après 140 min d'immersion. La phase de l'impédance est superposée pour tous les essais. A haute fréquence, la faible variation du module peut être liée au positionnement des électrodes (de travail et de référence) dans la cellule électrochimique qui conduit à une légère variation de la chute ohmique. A basse fréquence, la R_{tc} a été déterminée graphiquement pour chaque essai comme détaillé précédemment. La valeur de R_{tc} moyenne des 4 essais est de 1477 Ω.cm^2. La reproductibilité des essais a été évaluée en calculant l'écart-type de la valeur moyenne de R_{tc}. Cette valeur est de 82 Ω.cm^2. En conclusion, la superposition des diagrammes d'impédance ainsi que le faible écart-type sur la valeur de R_{tc} indiquent une bonne reproductibilité des essais pour ces conditions. La Fig. **III.6b** montre des observations *ex situ* des surfaces des différentes électrodes réalisées après 140 min d'immersion. Les images quasi identiques présentent une surface partiellement couverte par les produits de corrosion avec la visualisation des spirales liées aux conditions hydrodynamiques. Ces résultats indiquent que la préparation de surface de l'acier au carbone ainsi que la préparation de la solution permettent d'obtenir des mesures reproductibles pour ces conditions.

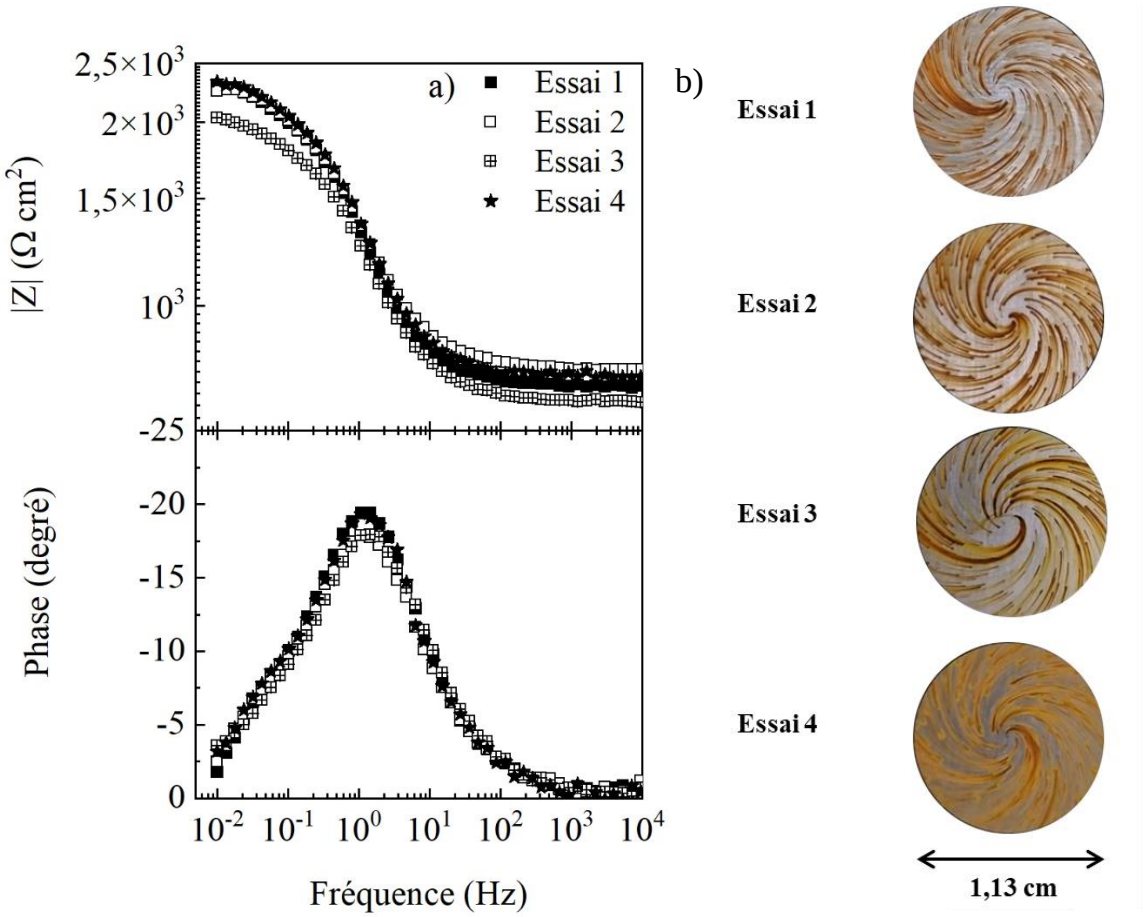


Fig. III.6 a) Diagrammes d'impédance en coordonnés de Bode et b) observations de la surface de l'EDT réalisées après 140 min d'immersion à 25 °C dans une solution de 200 mg.kg^{-1} NaCl sans OLDA pour quatre essais indépendants.

Les Fig. **III.7a** et Fig. **III.7b** présentent les diagrammes d'impédance des 4 essais effectués ainsi que les images prises *ex situ* en présence d'OLDA à 25 °C après 140 min d'immersion. La phase et le module à haute fréquence se superposent ce qui traduit ainsi une réponse reproductible du système métal / OLDA adsorbée. A basse fréquence, comme précédemment, la valeur de R_{tc} moyenne ainsi que l'écart-type ont été calculés (R_{tc} = 9213 ± 1013 Ω.cm^2). Ce dernier est plus important que pour les essais sans l'inhibiteur, peut-être dû à la protection partielle de l'OLDA pour ces conditions. Ceci conduit à des quantités légèrement différentes de produits de corrosion sur la surface. Cependant, la reproductibilité des essais pour ces conditions est satisfaisante. Les valeurs de R_{tc} moyennes avec leur écarts-types respectifs sont récapitulées dans le Tableau **III.2** pour les deux températures (25 °C et 50 °C). Les efficacités inhibitrices moyennes sont également données dans ce même tableau.

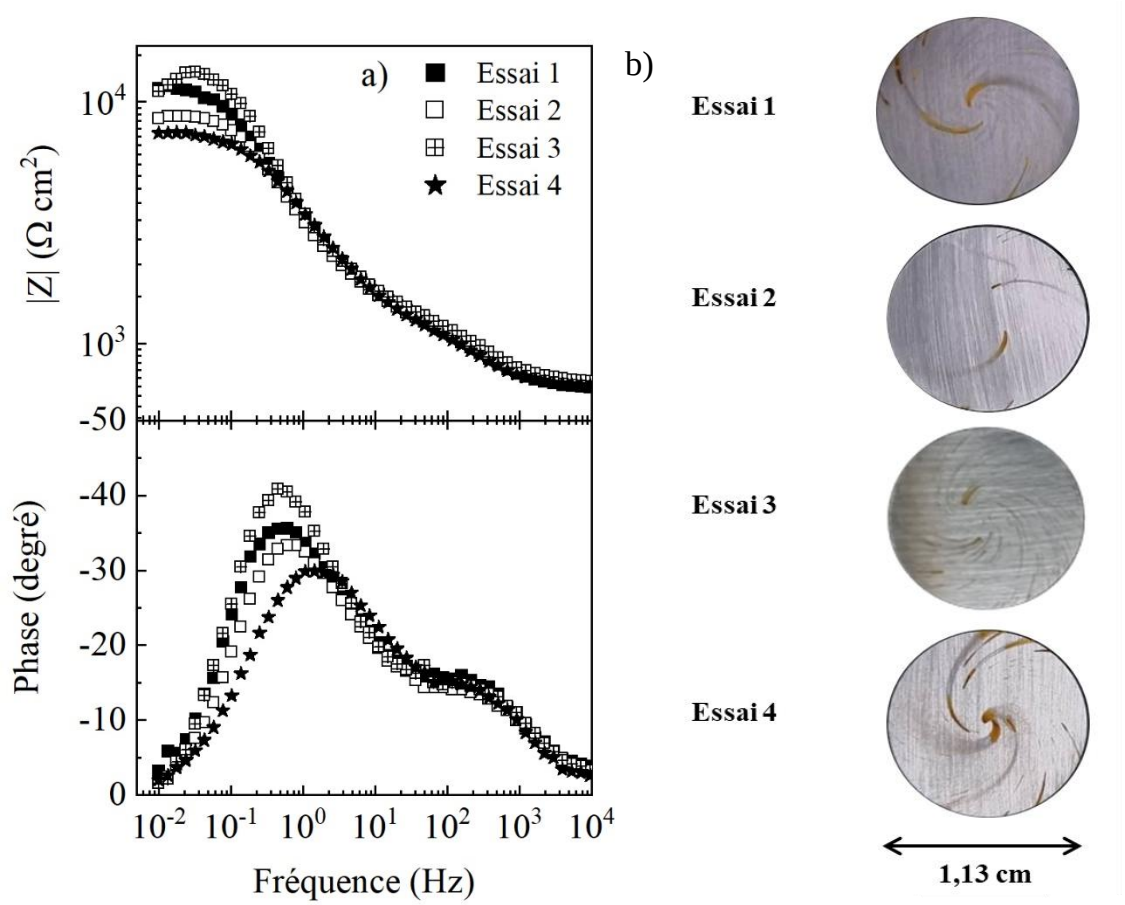


Fig. III.7 a) Diagrammes d'impédance en coordonnés de Bode et b) observations de la surface de l'EDT réalisées après 140 min d'immersion à 25 °C dans une solution de 100 mg.kg^{1} OLDA / 200 mg.kg^{-1} NaCl pour quatre essais indépendants.

Tableau III.2 Valeurs moyennes de R_{tc} et d'efficacités inhibitrices (EI) correspondantes obtenues pour l'acier au carbone après 140 min d'immersion, avec et sans OLDA, à 25 °C et 50 °C, calculées à partir de 4 essais.

		R_{tc} (Ω.cm^2)	**EI (%)**
25 °C	Sans OLDA	1477 ± 82	-
	Avec OLDA	9213 ± 1013	**84**
50 °C	Sans OLDA	114 ± 12	-
	Avec OLDA	431 ± 60	**74**

1.6. Observations de surface en fonction du temps d'immersion et de température

Les observations macroscopiques *ex situ* de la surface d'acier au carbone effectuées pour différents temps d'immersion (2 min, 30 min et 140 min) et pour deux températures (25 °C et 50 °C) sont montrées sur la Fig. **III.8**.

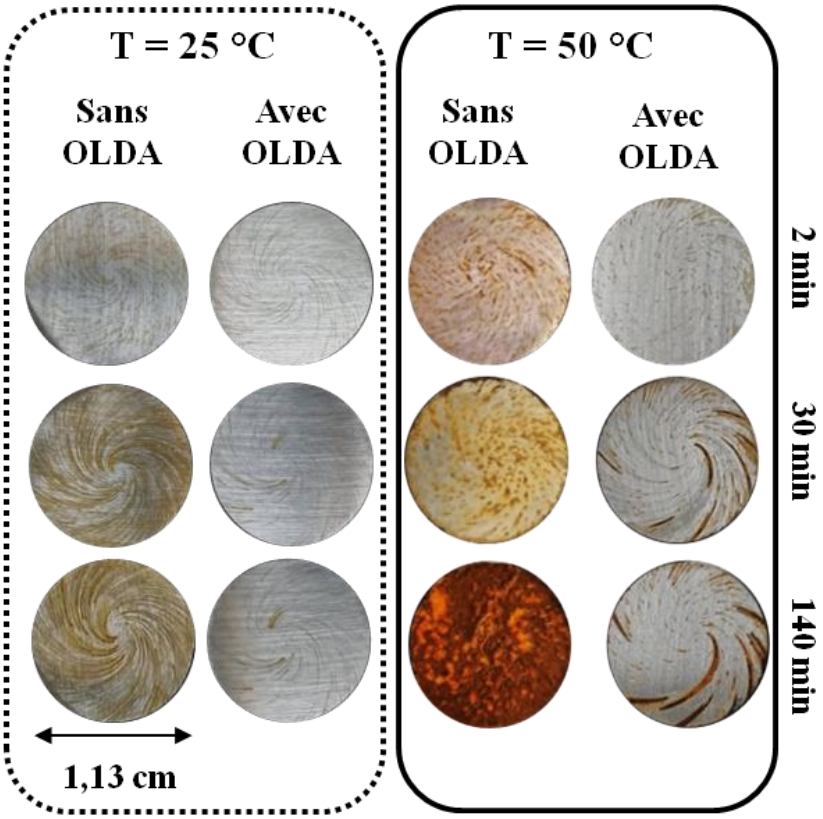


Fig. III.8 Observations *ex situ* de la surface de l'électrode en acier au carbone (1 cm^2) dans une solution de 200 $mg.kg^{-1}$ NaCl avec et sans OLDA à 25 °C et 50 °C après 2 min, 30 min et 140 min d'immersion (de haut en bas).

Sans OLDA, les surfaces sont recouvertes de produits de corrosion sous forme de spirales hydrodynamiques liées à la rotation de l'électrode et leur quantité augmente au cours du temps d'immersion. Après 140 min d'immersion, la quantité de produits de corrosion formés sur la surface à 50 °C est plus importante que celle observée sur la surface à 25 °C. En présence d'OLDA et pour les deux températures, la surface présente moins de produits de corrosion ce qui traduit une protection partielle de la surface de l'acier. De plus, un équilibre entre l'adsorption de l'OLDA et la formation des produits de corrosion commence à s'établir à partir de 30 min d'immersion, relativement en accord avec la variation de l'efficacité inhibitrice.

2. Caractérisation *ex situ* de l'OLDA adsorbée sur l'acier

Cette partie complète l'étude cinétique en SIE ainsi que les observations de surface par des analyses de surface *ex situ* notamment par spectroscopies Raman et PM-IRRAS. Les produits de corrosion formés en présence et en absence d'OLDA ainsi que la distribution de cette dernière sur la surface de l'acier sont étudiés par spectroscopie Raman. Les analyses PM-IRRAS permettent d'estimer l'épaisseur de la couche formée pour différents temps d'immersion.

2.1. Analyses de surface par spectroscopie Raman

Des cartographies Raman ont été effectuées afin d'étudier la distribution de l'OLDA sur la surface de l'acier et l'éventuelle interaction de l'inhibiteur avec les oxydes formés.

Une zone de la surface d'acier au carbone (40 × 50 µm^2) en présence d'OLDA à 25 °C et après 140 min d'immersion est montrée sur la Fig. **III.9a**. Cette zone présente à la fois des surfaces corrodées et d'autres exemptes de produits de corrosion. Afin d'obtenir la distribution de l'OLDA sur cette zone, les bandes Raman caractéristiques de l'OLDA et des produits de corrosion ont été utilisées.

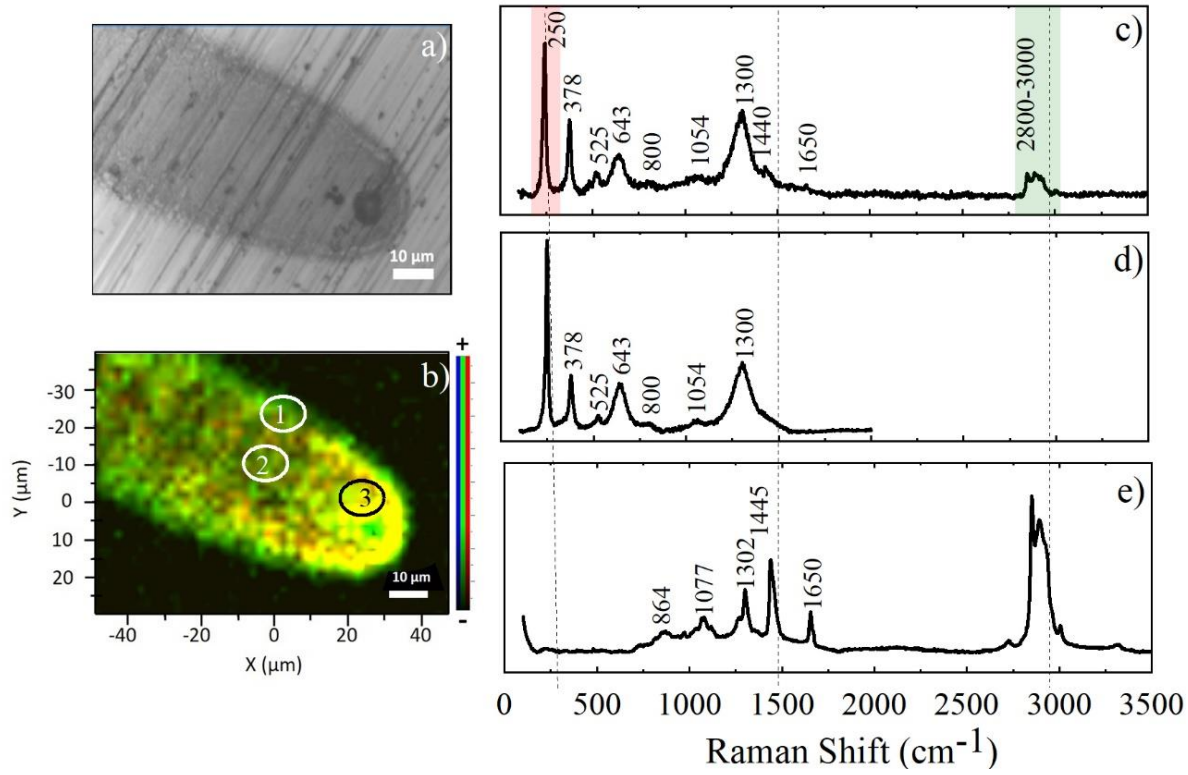


Fig. III.9 a) Micrographie optique de la surface analysée à 25 °C. b) Cartographie Raman de la distribution des bandes νCH_2 (OLDA) et A_{1g} (γ-FeOOH). c) Spectre Raman de la zone corrodée. d) Spectre Raman des produits de corrosion formés en absence d'OLDA à 25 °C après 140 min d'immersion. e) Spectre Raman de l'OLDA « bulk ».

A titre d'exemple, le spectre Raman en présence d'OLDA est montré sur la Fig. **III.9c**. Pour comparaison, le spectre Raman enregistré séparément en absence d'OLDA et le spectre de l'OLDA « bulk » sont montrés sur la Fig. **III.9d** et Fig. **III.9e**, respectivement. Le spectre Raman de la zone corrodée (Fig. **III.9c**) présente des bandes à 250, 378, 525, 643, 1054 et 1300 cm^{-1} correspondant principalement à l'hydroxyde de fer γ-FeOOH, dit lépidocrocite [172-176]. Le même hydroxyde est formé en absence d'OLDA, à 25 °C et après 140 min d'immersion (Fig. **III.9d**). Le spectre Raman (Fig. **III.9c**) révèle également la présence de plusieurs bandes dans la 2800-3000 cm^{-1} et une autre à 3004 cm^{-1} qui correspondent aux modes d'élongation asymétrique (ν_aCH_2) et symétrique (ν_sCH_2) des groupements méthylène et à l'élongation νCH de groupements -HC=CH-(νCH(C=C)), respectivement. Les bandes à 1445 cm^{-1} et 1650 cm^{-1} sont associées aux modes de déformation dans le plan des groupements méthylène (δCH_2) et des groupements NH_2 et NH, respectivement. La présence de ces bandes, identiques à celles observées sur le spectre de l'OLDA « bulk » (Fig. **III.9e**), indique l'adsorption de l'OLDA sur les produits de corrosion. L'intégration de la surface des bandes caractéristiques de l'OLDA (νCH_2) en vert et de la lépidocrocite A_{1g} (γ-FeOOH) en rouge à chaque point de la cartographie permet de déterminer la distribution des molécules d'OLDA et des hydroxydes sur la surface analysée (Fig. **III.9b**). Une hétérogénéité dans la distribution de l'OLDA sur la surface est ainsi observée. Dans les domaines (1) et (2), la présence d'OLDA prédomine sur l'hydroxyde de fer. La couleur jaune dans le domaine (3) indique que l'OLDA et les produits de corrosion coexistent. La zone noire, correspondant à une valeur d'intégration nulle pour l'OLDA et les produits de corrosion, est dû à une faible quantité d'OLDA adsorbée et/ou d'oxydes. En effet, malgré que la polarisabilité moléculaire de l'OLDA soit élevée, le nombre de molécules comprises dans le volume d'analyse se trouve en dessous de la limite de détection de la technique. Toutefois, aucune trace de produits de corrosion n'a été détectée dans la même zone ce qui traduirait indirectement l'adsorption d'OLDA. Yoshioka *et al*. [70] ont également remarqué, par microscopie IR, une distribution hétérogène de l'OLDA adsorbée sur une surface en cuivre à 150 °C.

Les produits de corrosion formés en l'absence d'OLDA à 25 °C et 50 °C ont été comparés à ceux formés en sa présence (Fig. **III.10**). Trois points ont été analysés pour chaque condition (sauf pour l'échantillon à 50 °C sans OLDA) : avec beaucoup (1), peu (2) et sans produits de corrosion visibles (3). Les spectres Raman des points (3) ne sont pas montrés en raison du signal trop faible pour les mêmes raisons que précédemment. Tous les autres spectres montrent les mêmes bandes sans aucune modification significative en termes de « shift » Raman et de la largeur de la bande à mi-hauteur (FWHM) qui pourraient indiquer la formation de nouvelles entités chimiques et une modification du degré de cristallinité de l'oxyde,

respectivement. Il semble que la phase prédominante de l'hydroxyde formé (γ-FeOOH) ne varie pas avec l'augmentation de la température (25-50 °C) ou en présence d'OLDA. Cette dernière est distribuée de manière hétérogène sur la surface et accumulée préférentiellement sur les produits de corrosion (Fig. **II.9**).

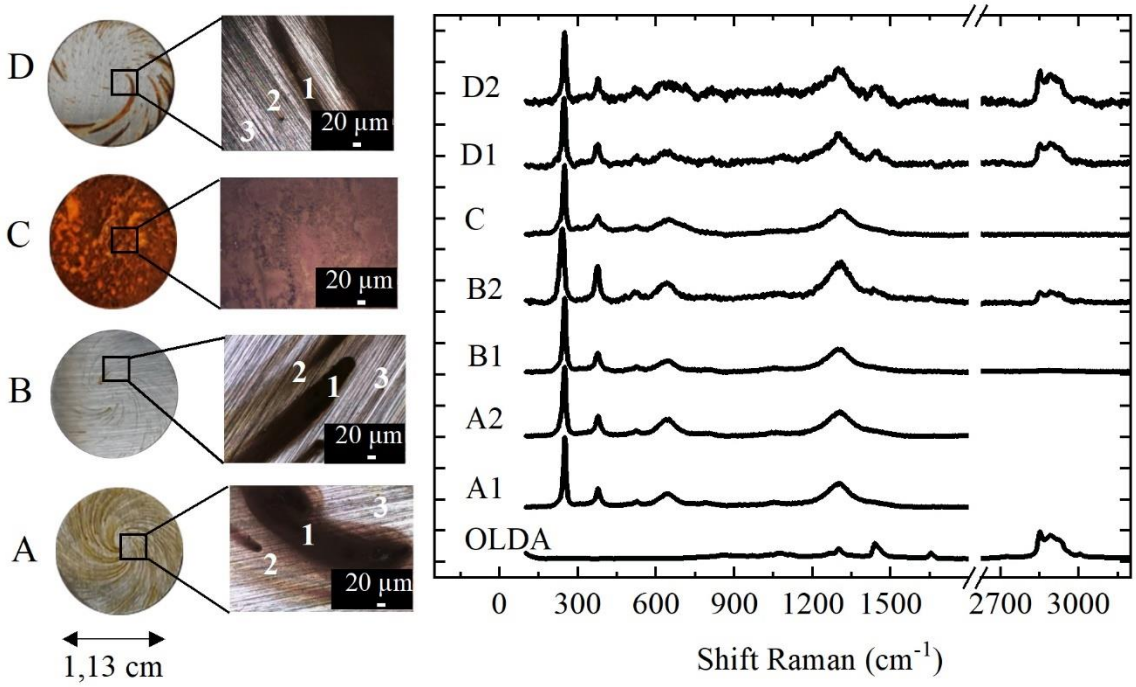


Fig. III.10 Spectres Raman de l'OLDA « bulk » ainsi que des différents points analysés de la surface en acier au carbone immergé A) et C) dans une solution de 200 mg.kg^{-1} NaCl à 25 °C et 50 °C, respectivement et B) et D) dans une solution de 100 mg.kg^{-1} OLDA / 200 mg.kg^{-1} NaCl à 25 °C et 50 °C, respectivement.

2.2. Analyses de surface par PM-IRRAS

Les analyses PM-IRRAS ont été effectuées sur une zone ellipsoïdale (6 × 2 mm^2) pour des temps d'immersion de 2 min, 10 min et 30 min à 25 °C et 2 min et 5 min à 50 °C afin d'estimer l'épaisseur de l'OLDA adsorbée sur l'acier.

Les spectres IRRAS obtenus après calibration de ceux PM-IRRAS, rapportés sur la Fig. **III.11,** pour toutes les conditions étudiées montrent la présence de deux bandes intenses à 2926 cm^{-1} et 2854 cm^{-1}, correspondant aux modes d'élongation asymétrique (ν_aCH_2) et symétrique (ν_sCH_2) des groupements méthylènes, respectivement. Une bande de faible intensité est visible à 3004 cm^{-1} qui correspond au mode d'élongation νCH de groupements -HC=CH- (νCH(C=C)). Dans la région entre 1700-1500 cm^{-1}, quatre contributions sont observées à 1680, 1640, 1588 et 1545 cm^{-1}. Le spectre FTIR-ATR de l'OLDA « bulk » (Fig. **II.2**) ne montre que deux bandes à environ 1650 et 1600 cm^{-1} pour les modes de déformation des groupements -NH_2

et -NH, respectivement. Ceci suggère que d'autres espèces doivent être présentes sur la surface de l'acier au carbone : un équilibre entre les espèces protonées et non-protonées est une possibilité ainsi que la formation du groupement –NH–COO^- rapportée par Oviedo *et al.* [74]. Les auteurs expliquent la présence du groupement carbamate sur la surface de mica par une réaction rapide entre les molécules d'ODA et le CO_2 dissous dans la solution. La bande attribuée à la déformation dans le plan du groupement méthylène (δCH_2) est observée à 1465 cm^{-1}. Les modes de déformation hors plan du groupement méthylène (ωCH_2) sont observées à 1377 cm^{-1} et 1323 cm^{-1}. Enfin, la bande à 1020 cm^{-1} confirme la présence de la lépidocrocite (γ-FeOOH) pour toutes les conditions étudiées. Ces premiers résultats sont en accord avec les conclusions des analyses électrochimiques relatives à l'adsorption immédiate de l'OLDA sur l'acier au carbone (2 min d'immersion) pour les deux températures étudiées.

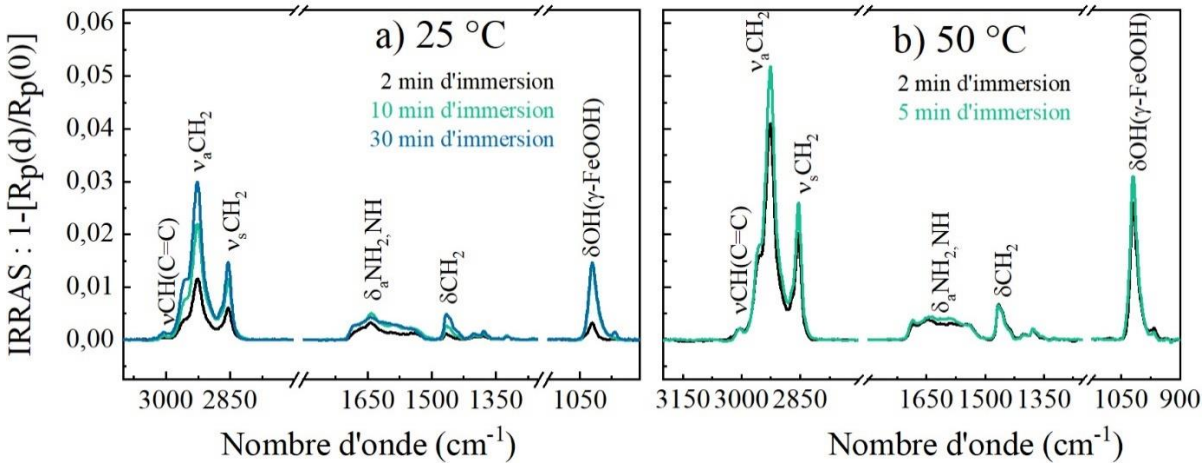


Fig. III.11 Spectres IRRAS de l'OLDA adsorbée sur l'acier au carbone a) après 2 min, 10 min et 30 min d'immersion à 25 °C et b) après 2 min et 5 min d'immersion à 50 °C dans une solution de 100 $mg.kg^{-1}$ OLDA / 200 $mg.kg^{-1}$ NaCl.

L'intensité de la bande $\nu_a CH_2$ augmente au cours du temps d'immersion à 25 °C et 50 °C. De plus, l'intensité IRRAS de la bande $\nu_a CH_2$ pour tous les échantillons analysés à 50 °C est supérieure à celle observée à 25 °C. L'épaisseur de l'OLDA adsorbée pour les différentes conditions a été estimée à partir de la méthodologie détaillée au Chapitre **II**. Pour 2 min, 10 min et 30 min d'immersion, des épaisseurs de 4 nm, 9 nm et 12 nm ont été calculées, respectivement. Pour 2 min et 5 min d'immersion à 50 °C, des épaisseurs de 16 nm et 20 nm ont été estimées, respectivement. L'augmentation de l'intensité IRRAS de la bande de $\nu_a CH_2$ est accompagnée par l'augmentation de l'intensité de la bande de la lépidocrocite à 1020 cm^{-1}. Il est important de noter que les valeurs d'épaisseurs estimées n'ont de sens que pour une organisation isotrope et compacte des molécules d'OLDA sur la surface, et doivent donc être considérées comme un ordre de grandeur de la quantité des molécules d'OLDA adsorbées sur la surface. L'épaisseur théorique d'une monocouche d'OLDA en considérant une adsorption avec

les deux groupements amines est inférieure ou égal à 2,1 nm (la longueur de la chaîne alkyle pour une configuration *trans*) dépendant de l'organisation des molécules en surface. Les valeurs estimées des épaisseurs sont donc supérieures à celle d'une monocouche, et en accord avec des valeurs rapportées dans la littérature [48, 55, 70, 76] pour des surfaces corrodables qui ont été attribuées à des multicouches d'AF. Dans le cas d'OLDA, l'accumulation des molécules pourrait être attribuée à la formation des couches mixtes OLDA / produits de corrosion.

Afin de confirmer le rôle des produits de corrosion sur la formation des couches mixtes, des analyses PM-IRRAS ont été réalisées sur une surface en or pour 30 min d'immersion à 25 °C et 10 min, 30 min et 90 min à 50 °C. Les spectres IRRAS, montrés sur la Fig. **III.12**, présentent les mêmes bandes caractéristiques que pour la surface en acier au carbone sauf pour la bande à 1020 cm^{-1} confirmant l'absence de produits de corrosion. L'intensité de la bande $\nu_a CH_2$ ne varie ni en fonction du temps d'immersion ni de la température. De plus, l'intensité de cette bande est inférieure à celle observée pour l'OLDA adsorbée sur l'acier. Une épaisseur de 1,2 nm est estimée : en absence de produits de corrosion, les molécules d'OLDA ne s'accumulent pas pour former des couches d'épaisseur supérieure à une monocouche. La valeur est similaire aux celles rapportées pour l'épaisseur d'ODA adsorbée sur des surfaces modèles telles que le mica déterminées par AFM et FTIR-ATR [74, 75]. La valeur de 1,2 nm est inférieure à la longueur de la chaîne alkyle de l'OLDA (2,1 nm). Ceci peut suggérer que les molécules sont adsorbées préférentiellement parallèlement à la surface.

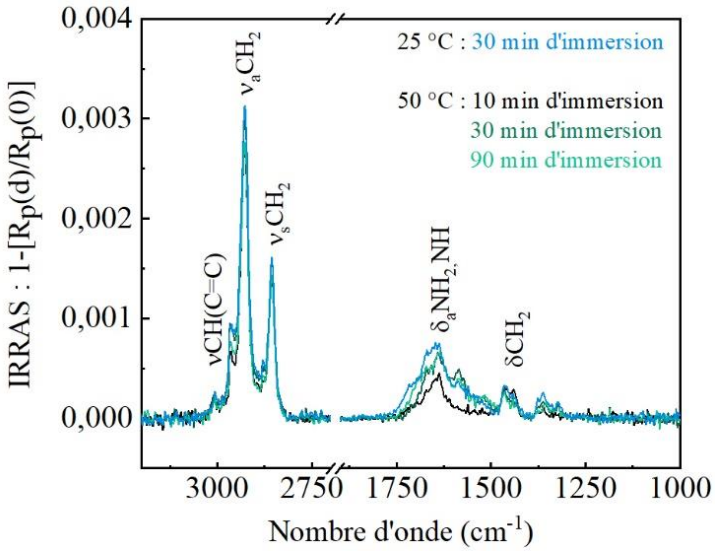


Fig. III.12 Spectres IRRAS de l'OLDA adsorbée sur la surface d'or après 30 min d'immersion à 25 °C et après 10 min, 30 min et 90 min d'immersion à 50 °C dans une solution de 100 $mg.kg^{-1}$ OLDA / 200 $mg.kg^{-1}$ NaCl.

Les analyses de surface par PM-IRRAS montrent que la formation des hydroxydes de fer favorise l'accumulation des molécules d'OLDA. Selon Gadois *et al*. [141], l'augmentation

de l'hydrophicilité en raison de la présence des groupements -OH provenant des hydroxydes contribuerait aux interactions entre la surface et les amines et à l'épaississement des couches d'amines. Une autre hypothèse serait que les produits de corrosion augmenteraient le nombre de sites où l'OLDA peut s'adsorber ce qui expliquerait l'accumulation de cette dernière. L'incorporation des molécules d'OLDA dans les produits de corrosion conduit à des couches mixtes OLDA / produits de corrosion, peut-être par la formation de complexes. Cependant, aucune modification de la phase d'hydroxyde (γ-FeOOH) n'est observée par spectroscopie Raman. Pour toutes les conditions étudiées sur l'acier au carbone et sur l'or, les longueurs d'onde des bandes $\nu_a CH_2$ et $\nu_s CH_2$ à 2926 cm^{-1} et 2854 cm^{-1}, respectivement, indiquent la présence des défauts *gauches* dans la chaîne alkyle de l'OLDA, comme observé pour le « bulk » [143]. Les molécules de l'OLDA sont ainsi désordonnées sur la surface en accord avec Yoshioka *et al.* [70] et l'angle d'inclinaison par rapport à la surface ne peut pas être calculé.

3. Conclusions

Dans ce chapitre, les suivis cinétiques de l'adsorption de l'OLDA et de la corrosion de l'acier au carbone ont été étudiés grâce à une approche expérimentale originale, couplant la technique de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) *in situ,* la spectroscopie Raman et la spectroscopie infrarouge de réflexion-absorption à modulation de polarisation (PM-IRRAS) *ex situ*.

Les suivis cinétiques ont été réalisés à 25 °C et 50 °C, avec (100 $mg.kg^{-1}$) et sans OLDA pour une solution aérée de NaCl (200 $mg.kg^{-1}$) et pour un $pH_{25°C}$ non ajusté (≈ 7). La variation de l'efficacité inhibitrice et la capacité à haute fréquence ont été examinées pendant l'immersion. Pour ces conditions expérimentales, l'adsorption de l'OLDA et les processus de corrosion se produisent simultanément sur la surface de l'acier au carbone. La première efficacité inhibitrice calculée (2 min) pour les deux températures était d'environ 50 % ce qui confirme l'adsorption rapide de l'OLDA sur la surface de l'acier.

Les analyses par spectroscopie Raman ont révélé que l'OLDA s'adsorbe de manière hétérogène sur la surface de l'acier au carbone et préférentiellement sur les produits de corrosion (principalement γ-FeOOH). Les analyses PM-IRRAS ont permis d'estimer l'épaisseur de l'OLDA adsorbée. L'adsorption de l'OLDA se produit dans les 2 premières minutes d'immersion corroborant les résultats de la SIE. L'accumulation des molécules d'OLDA a été observée avec l'augmentation du temps d'immersion et de la température et a été attribuée à la présence des produits de corrosion. Les molécules d'OLDA et les produits de corrosion formeraient des couches mixtes (OLDA/produits de corrosion). L'étude, par rapport à la littérature existante, élucide ainsi le rôle important joué par les produits de corrosion dans le processus d'adsorption des AF.

Les résultats obtenus proposent une méthodologie rigoureuse pour les suivis cinétiques de l'adsorption des AF sur les surfaces d'acier. Celle-ci est basée sur l'analyse fine des diagrammes d'impédance ainsi que sur des techniques de caractérisation de surface comme les spectroscopies Raman et PM-IRRAS. Dans le chapitre suivant, la même approche sera employée afin d'étudier l'effet du milieu corrosif sur la cinétique d'adsorption et les mécanismes d'inhibition de l'OLDA. Les conditions expérimentales ont été choisies en lien avec les conditions opérationnelles des circuits industriels.

Chapitre IV

Effet du milieu corrosif sur la cinétique d'adsorption et les mécanismes d'inhibition de l'OLDA

Sommaire

1. Milieu aéré : effet du pH et de la température 83
1.1. Comportement de l'acier en absence et en présence de l'OLDA 83
1.2. Suivis cinétiques de l'adsorption de l'OLDA par SIE et PM-IRRAS 88
1.3. Conclusions partielles 93
2. Milieu désaéré : effet d'un agent réducteur d'oxygène et de la température 94
2.1. Protection et mécanismes d'inhibition de l'OLDA 94
2.2. Influence de la température sur la cinétique d'adsorption de l'OLDA 99
2.3. Conclusions partielles 102
3. Conclusions 103

L'objectif de ce chapitre est d'investiguer l'effet du milieu corrosif sur la cinétique d'adsorption et les mécanismes d'inhibition de l'OLDA en s'appuyant sur la méthodologie développée dans le Chapitre **III**. Les conditions expérimentales étudiées ont été choisies en lien avec celles qui sont susceptibles de se retrouver au niveau des réseaux industriels *i.e.* pH alcalin (circuits fermés, chaudière vapeur), milieu désaéré (présence d'un dégazeur thermique), peu conducteur (ligne de condensat) ou encore en présence de réducteurs d'oxygène [1]. Le chapitre est constitué de deux grandes parties : la première concerne les essais effectués à $pH_{25°C}$ = 11 en milieu aéré, en présence d'ions chlorures et pour deux températures (25 °C et 50 °C) et la deuxième, les essais réalisés en milieu désaéré, à $pH_{25°C}$ = 11, en absence et en présence d'ions chlorures et en présence d'un agent réducteur d'oxygène (la N, N-Diéthylhydroxylamine (DEHA)). L'influence de la température (25 °C et 50 °C) a été également investiguée. La cinétique d'adsorption de l'OLDA a été étudiée par SIE (sur acier) et PM-IRRAS (sur acier et or). L'étude a été complétée par des courbes intensité-potentiel (I = f(E)) et des analyses de surface (Raman et MEB) en fonction du milieu et obtenues après 140 min d'immersion, pour l'identification des mécanismes d'inhibition. Les essais réalisés sont récapitulés dans le Tableau **IV.1**.

Tableau IV.1 Récapitulatif des essais réalisés et présentés dans le Chapitre **IV**.

	Acier au carbone										**Or**
Milieu	**Aéré**				**Désaéré**						**Aéré**
	Sans OLDA		**Avec OLDA**		**Sans OLDA**		**Avec OLDA**				**Avec OLDA**
	Conditions physico-chimiques										
Electrolyte	NaCl (200 mg.kg^{-1})		NaCl		NaCl	Sans NaCl	NaCl	Sans NaCl			NaCl
$pH_{25°C}$	11										
DEHA (26 mg.kg^{-1})					✓	✓		✓	✓		
T (°C)	25	50	25	50	50			50	25	50	25
	Analyses réalisées										
SIE	✓ 2-140 min d'immersion										
Courbes I = f(E)	✓	✓	✓	✓		✓	✓		✓	✓	
Raman		✓				✓					
MEB					✓			✓			
PM-IRRAS			✓ 2, 10 min							✓ 80 min	✓ 10, 30 min

1. Milieu aéré : effet du pH et de la température

1.1. Comportement de l'acier en absence et en présence de l'OLDA

Pour l'acier au carbone constitutif des réseaux d'eau, un pH alcalin (10-12) est recommandé afin de diminuer la vitesse de corrosion [1]. Cette partie se propose donc d'investiguer la protection apportée par l'OLDA ainsi que ses mécanismes d'inhibition à $pH_{25°C}$ = 11. Les diagrammes d'impédance après 140 min d'immersion seront discutés dans un premier temps. Puis, les tracés des courbes intensité-potentiel ainsi que les analyses Raman seront commentés.

1.1.1. Diagrammes d'impédance après 140 min d'immersion

La Fig. **IV.1** présente les diagrammes d'impédance en absence et en présence d'OLDA à $pH_{25°C}$ = 11 pour deux températures (25 °C et 50 °C) et après 140 min d'immersion.

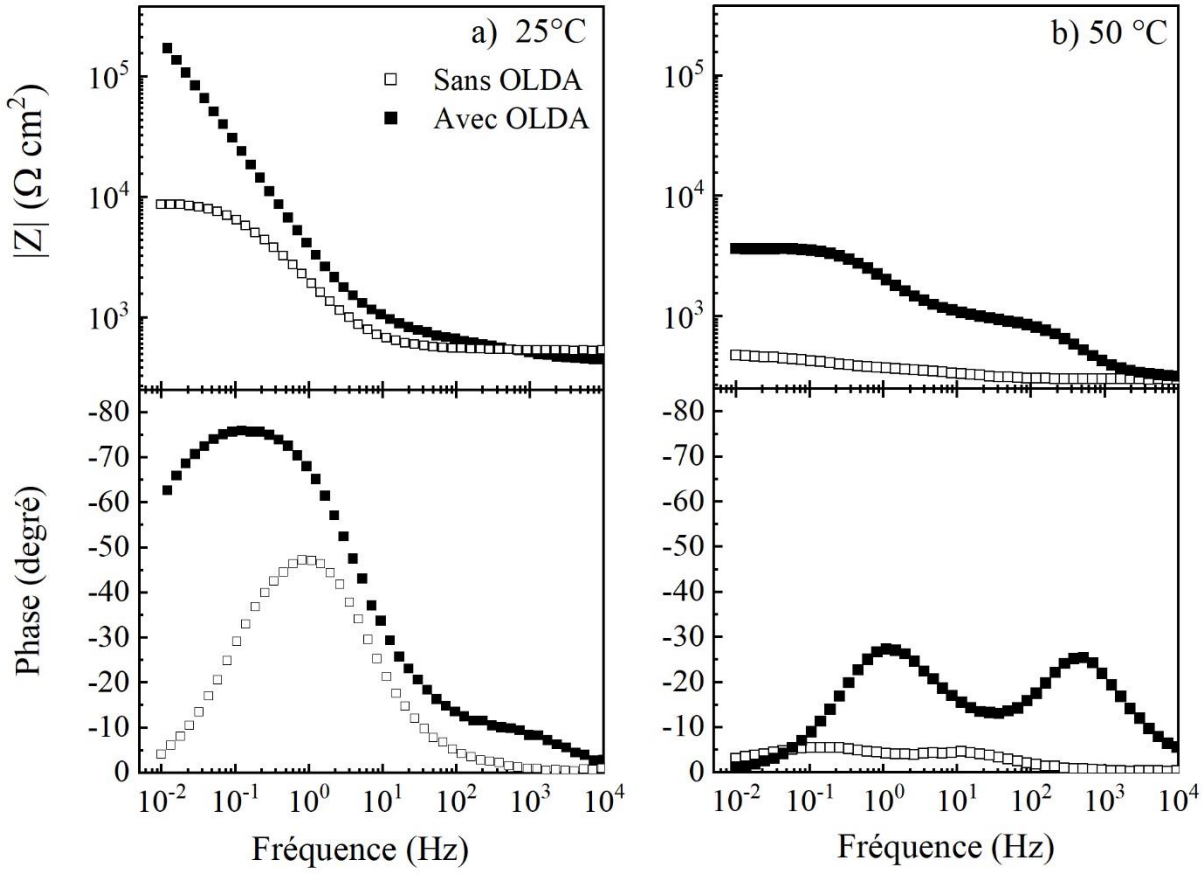


Fig. IV.1 Diagrammes d'impédance après 140 min d'immersion à a) 25 °C et b) 50 °C obtenus dans une solution de 200 mg.kg^{-1} NaCl (□) et dans une solution de 100 mg.kg^{-1} OLDA / 200 mg.kg^{-1} NaCl (■).

En absence d'OLDA et à 25 °C, on note une seule constante de temps attribuée à la R_{tc} et la capacité interfaciale. A 50 °C, on observe une première constante de temps entre 10^2 et 1 Hz attribuée à la R_{tc} et la capacité interfaciale et une seconde entre 0,42 et 10^{-2} Hz associée à la

diffusion de l'oxygène dissous [167], comme discuté dans le Chapitre **III** (Fig. **III.3a**). En présence d'OLDA et pour les deux températures étudiées, deux constantes de temps sont observées sur les diagrammes d'impédances ; la première à basse fréquence entre 10^1 et 10^{-2} Hz et la deuxième à haute fréquence entre 10^4 et 10^2 Hz associée à la présence d'OLDA. On note que la constante de temps liée à l'OLDA est plus ou moins « marquée » en fonction des conditions expérimentales. La réponse du système OLDA / acier en SIE sera discutée plus spécifiquement dans le Chapitre **V**.

En présence d'OLDA, la constante de temps à haute fréquence ainsi que l'augmentation de la valeur du module et de la phase à basse fréquence pour les deux températures étudiées indiquent l'adsorption de l'OLDA sur la surface de l'acier à $pH_{25°C}$ = 11 et une diminution de la vitesse de corrosion [42]. Afin de quantifier l'effet de l'augmentation du pH, de la température et de l'OLDA, les valeurs de R_{tc} à basse fréquence ont été déterminées graphiquement comme détaillé dans le Chapitre **III** (Tableau **IV.2**). Les valeurs de R_{tc} et d'efficacités inhibitrices pour le $pH_{25°C}$ non ajusté (≈ 7) sont reprises du Chapitre **III** et sont rapportées dans le même tableau, pour comparaison.

Tableau IV.2 Valeurs moyennes de R_{tc} avec et sans OLDA calculées à partir de 4-5 essais et d'efficacités inhibitrices (EI) correspondantes obtenues pour l'acier au carbone après 140 min d'immersion à $pH_{25°C}$ non ajusté (repris du Chapitre **III**) et à $pH_{25°C}$ = 11 pour les deux températures étudiées (25 °C et 50 °C).

		R_{tc} (Ω.cm²)		**EI (%)**
		Sans OLDA	**Avec OLDA**	
25 °C	$pH_{25°C}$ non ajusté (≈ 7)	1477 ± 82	9213 ± 1013	84
	$pH_{25°C}$ = 11	**9230 ± 3704**	**>10^6**	**≈ 99**
50 °C	$pH_{25°C}$ non ajusté (≈ 7)	114 ± 12	431 ± 60	74
	$pH_{25°C}$ = 11	**73 ± 12**	**1768 ± 755**	**96**

En présence d'OLDA, à 25 °C et $pH_{25°C}$ = 11, la détermination graphique de la valeur de R_{tc} est moins aisée. Dans la gamme des basses fréquences enregistrées, l'angle de phase est différent de zéro. De ce fait, le module à basse fréquence n'atteint pas un palier ce qui donne une valeur de R_{tc} approximative ($R_{tc} \approx 10^6$ Ω cm²). Ainsi, la valeur précise de l'efficacité

inhibitrice d'OLDA à 25 °C et $pH_{25°C}$ = 11 ne peut pas être déterminée mais est estimée à 99 %. Les valeurs de R_{tc} avec ou sans OLDA à 50 °C sont inférieures à celles obtenues à 25 °C ce qui suggère une augmentation de la corrosion lorsque la température augmente, en accord avec la littérature [68] et comme discuté dans le Chapitre **III**. La valeur élevée de R_{tc} à 25 °C et en absence d'OLDA traduit une forte diminution de la corrosion à $pH_{25°C}$ = 11. En revanche, à 50 °C, les valeurs de R_{tc} sont similaires ce qui suggère qu'en milieu aéré et en présence des ions chlorures, l'accélération des processus de corrosion par la température prédomine sur l'effet positif du pH.

1.1.2. Tracés des courbes intensité-potentiel

Afin d'étudier les mécanismes d'inhibition de l'OLDA à $pH_{25°C}$ = 11, des courbes intensité-potentiel sont obtenues en absence et en présence de l'OLDA, à 25 °C et 50 °C et après 140 min d'immersion (Fig. **IV.2**).

A 25 °C, la présence d'OLDA (Fig. **IV.2a**) ne modifie pas significativement E_{corr} ni l'allure des courbes de polarisation comparativement aux courbes obtenues sans l'inhibiteur. L'absence de palier de passivation dans le domaine des potentiels anodiques indique qu'en absence ou en présence d'OLDA, en milieu aéré il n'y a pas de formation d'un film passif malgré l'augmentation du pH. Comme cela sera vu plus loin, ce résultat pourrait s'expliquer par les ions chlorures en solution qui favorisent la corrosion localisée et l'oxygène qui influence la nature des produits de corrosion. On note une diminution significative des densités de courant cathodique (réduction de l'oxygène dissous) de 100 µA.cm^{-2} à 14 µA.cm^{-2} à -0,6 V *vs*. ECS et anodique (oxydation du fer) de 900 µA.cm^{-2} à 300 µA.cm^{-2} à 0,3 V *vs*. ECS comparativement aux courbes obtenues sans OLDA. A 25 °C et sans OLDA, la surface de l'acier (Fig. **IV.2i**) présente peu de produits de corrosion visibles. Il semblerait que la corrosion s'initie par des piqûres dues à la présence des ions chlorures. Avec OLDA (Fig. **IV.2ii**), la surface ne présente pas de produits de corrosion visibles ce qui corrobore l'estimation de l'efficacité inhibitrice par SIE à 99 %.

A 50 °C (Fig. **IV.2b**), les densités de courant anodique et cathodique diminuent de manière similaire en présence d'OLDA. L'allure des courbes reste cependant inchangée comparativement aux celles obtenues sans OLDA. E_{corr} se déplace légèrement vers des valeurs plus anodiques ; de -0,55 V *vs*. ECS à -0,47 V *vs*. ECS en présence d'OLDA. L'augmentation de la température active les processus de corrosion sous l'influence des ions chlorures et de l'oxygène dissous ce qui conduit à une formation de produits de corrosion plus importante sur la

surface de l'acier avec ou sans OLDA (Fig. **IV.2iii** et Fig. **IV.2iv**), en accord avec les résultats de SIE. Les densités de courant anodique et cathodique sont plus élevées à 50 °C qu'à 25 °C en absence et en présence d'OLDA. De plus, le décalage de E_{corr} vers des valeurs plus cathodiques confirme l'accélération de la corrosion en accord avec les résultats de SIE et les observations de surface.

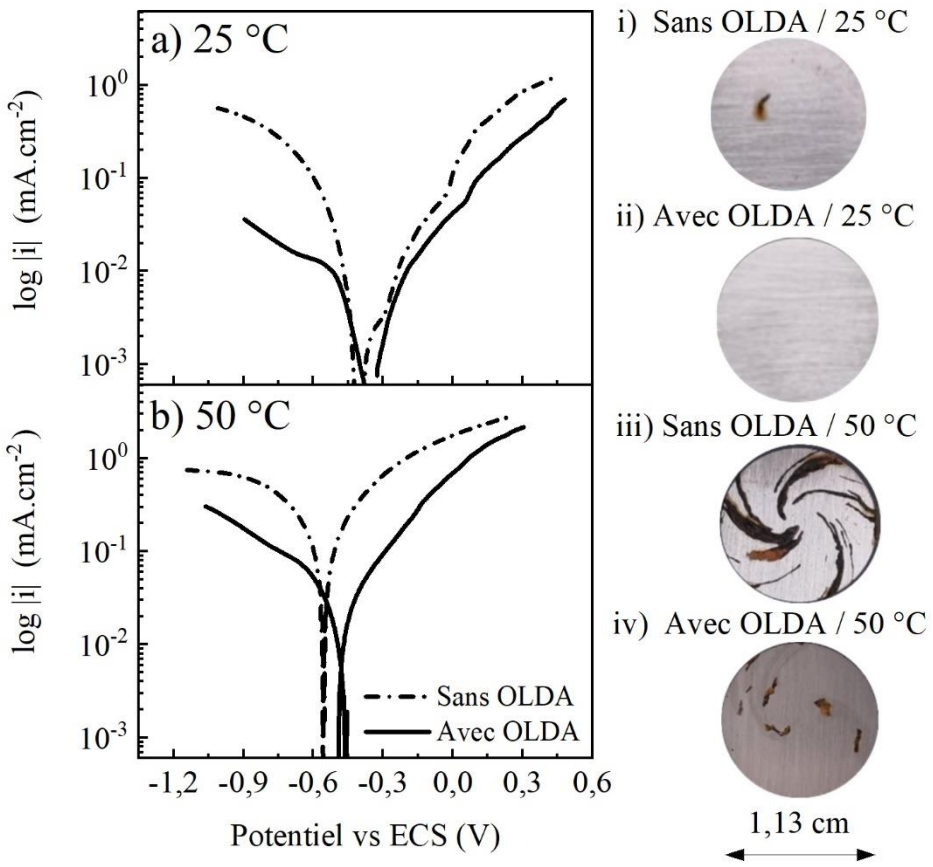


Fig. IV.2 Courbes intensité-potentiel obtenues à a) 25 °C et à b) 50 °C après 140 min d'immersion à E_{corr} dans une solution de 200 mg.kg^{-1} NaCl sans et avec OLDA (100 mg.kg^{-1}) à $pH_{25\,°C}$ = 11. Observations *ex situ* de la surface de l'EDT après la polarisation cathodique : i) sans et ii) avec OLDA à 25 °C et iii) avec et iv) sans OLDA à 50 °C.

Enfin, en ce qui concerne les mécanismes d'inhibition de l'OLDA, les résultats à 25 °C et 50 °C suggèrent d'une part, qu'il s'agit d'un inhibiteur mixte puisque son adsorption bloque les sites anodique et cathodique (diminution similaire des courants anodique et cathodique et faible variation de E_{corr}) et d'autre part, que les mécanismes des réactions électrochimiques ne sont pas modifiées en présence d'OLDA [104] (allure inchangée des courbes de polarisation en présence d'OLDA par rapport aux celles obtenues sans l'inhibiteur). On observe qu'à 25 °C la diminution du courant cathodique est plus importante qu'à 50 °C. Il semble donc qu'à 25 °C et en absence de produits de corrosion, l'OLDA constitue une barrière à la réduction de l'oxygène

de manière plus importante qu'à 50 °C. Il semble que les produits de corrosion constituent une barrière mixte avec l'OLDA mais sans bloquer l'accessibilité de la surface à la réduction de l'oxygène dissous.

1.1.3. Caractérisation des produits de corrosion par spectroscopie Raman

Des analyses Raman ont été effectuées dans le but d'identifier les types d'oxydes/hydroxydes formés à la surface de l'acier à $pH_{25°C}$ = 11 et sans OLDA. A 25 °C, par manque de sensibilité de la technique, la couche d'oxydes/hydroxydes d'une épaisseur probablement nanométrique n'est pas détectable [177]. La Fig. **IV.3** montre deux spectres Raman obtenus sur deux zones de la surface, produits de corrosion de couleur noire (1) et de couleur rouille (2) après 140 min d'immersion à 50 °C.

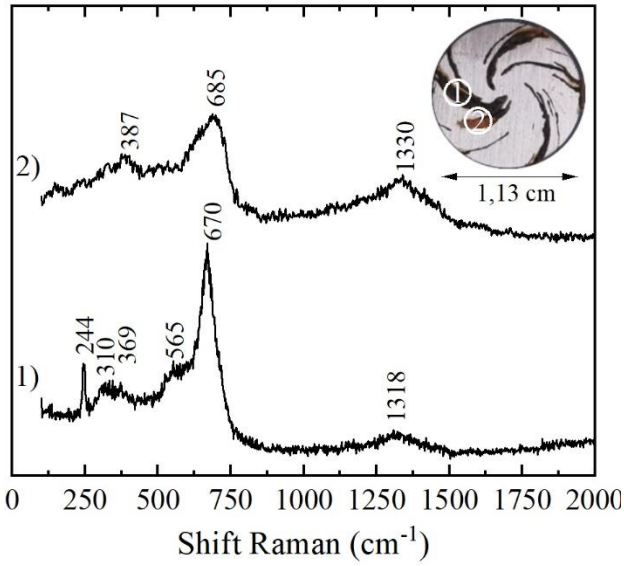


Fig. IV.3 Spectres Raman des produits de corrosion formés sur deux zones différentes (1) et (2) de la surface de l'acier au carbone immergé pendant 140 min dans une solution de 200 $mg.kg^{-1}$ NaCl / $pH_{25°C}$ = 11 / 50 °C.

Sur les produits de corrosion de couleur noire (1), les bandes à 244, 310, 369, 565, 670 et 1318 cm^{-1} sont observées et sur les produits de corrosion de couleur rouille (2), les bandes à 387, 685 et 1330 cm^{-1} sont identifiées. Les produits de corrosion formés à 50 °C et $pH_{25°C}$ = 11 seraient une combinaison de lépidocrocite γ-FeOOH (présence de la bande à 244 cm^{-1} et 565 cm^{-1} [172, 174]), d'hématite α-Fe_2O_3 (présence de la bande à 1318 cm^{-1} [174]) et de maghémite γ-Fe_2O_3 (présence de la bande à 670 cm^{-1} [173, 176]). Les oxydes/hydroxydes identifiés par les analyses Raman sont en accord avec la littérature [178]. En outre, en utilisant les diagrammes de Pourbaix trouvés dans la littérature [179] pour les températures de 25 °C et 60 °C et en introduisant les valeurs de E_{corr} en absence et en présence d'OLDA, il a été noté qu'en effet,

l'oxyde formé pour ces conditions physico-chimiques est le Fe_2O_3 en relativement bon accord avec les analyses Raman. La présence d'OLDA ne modifierait pas les oxydes formés corroborant ainsi les résultats des courbes de polarisation.

1.2. Suivis cinétiques de l'adsorption de l'OLDA par SIE et PM-IRRAS

Cette partie se propose d'étudier la cinétique d'adsorption de l'OLDA sur la surface de l'acier à $pH_{25°C}$ = 11 pour deux températures (25 °C et 50 °C). Dans ce but, les spectres d'impédance au cours du temps, obtenus à 25 °C et 50 °C en présence de l'OLDA, seront traités. Ensuite, les spectres PM-IRRAS obtenus pour des temps courts d'immersion seront commentés.

1.2.1. Diagrammes d'impédance au cours du temps d'immersion

Les Fig. **IV.4a** et Fig. **IV.4b** montrent quelques diagrammes d'impédance (10 kHz-90 mHz) entre 2 et 115 min d'immersion avec OLDA à $pH_{25°C}$ = 11 à 25 et 50 °C, respectivement. Les spectres complets (10 kHz-10 mHz), déjà montrés sur la Fig. **IV.1** qui correspondent à un temps d'immersion de 140 min sont également montrés sur ces figures.

A 25 °C (Fig. **IV.4a**), les deux constantes de temps associées à la R_{tc} et la capacité interfaciale (10^2 - 10^{-2} Hz) et à l'OLDA (10^4 – 10^2 Hz) sont mises en évidence. Le module et la phase de la constante de temps à basse fréquence augmentent au cours du temps d'immersion. La constante de temps associée à l'OLDA apparaît progressivement au cours des 140 min d'immersion. L'adsorption d'OLDA en absence de produits de corrosion (Fig. **IV.2ii**) se manifeste non seulement par la présence de la constante de temps à haute fréquence mais aussi par l'augmentation conjointe du module de l'impédance à basse fréquence pendant toute la durée de l'essai. L'augmentation continue du module de l'impédance à basse fréquence signifierait que la corrosion de l'acier ne se produit pas simultanément à l'adsorption de l'OLDA pour ces conditions expérimentales contrairement à ce qui a été montré dans le Chapitre **III** et comme cela sera discuté dans le paragraphe suivant pour le $pH_{25°C}$ = 11 à 50 °C. Ceci car la vitesse de corrosion de l'acier est diminuée en raison du conditionnement chimique du milieu.

A 50 °C et en présence d'OLDA (Fig. **IV.4b**), les spectres révèlent également les deux constantes de temps. A basse fréquence, le module et l'angle de phase augmentent entre 2 et 10 min, ils diminuent ensuite jusqu'à 75 min d'immersion et sont stables jusqu'à la fin de l'essai. A haute fréquence, la constante de temps associée à l'OLDA se forme progressivement au cours

du temps. Ces résultats indiquent et confirment qu'à 50 °C, la corrosion et l'adsorption de l'OLDA se produisent simultanément sur la surface de l'acier au cours du temps d'immersion.

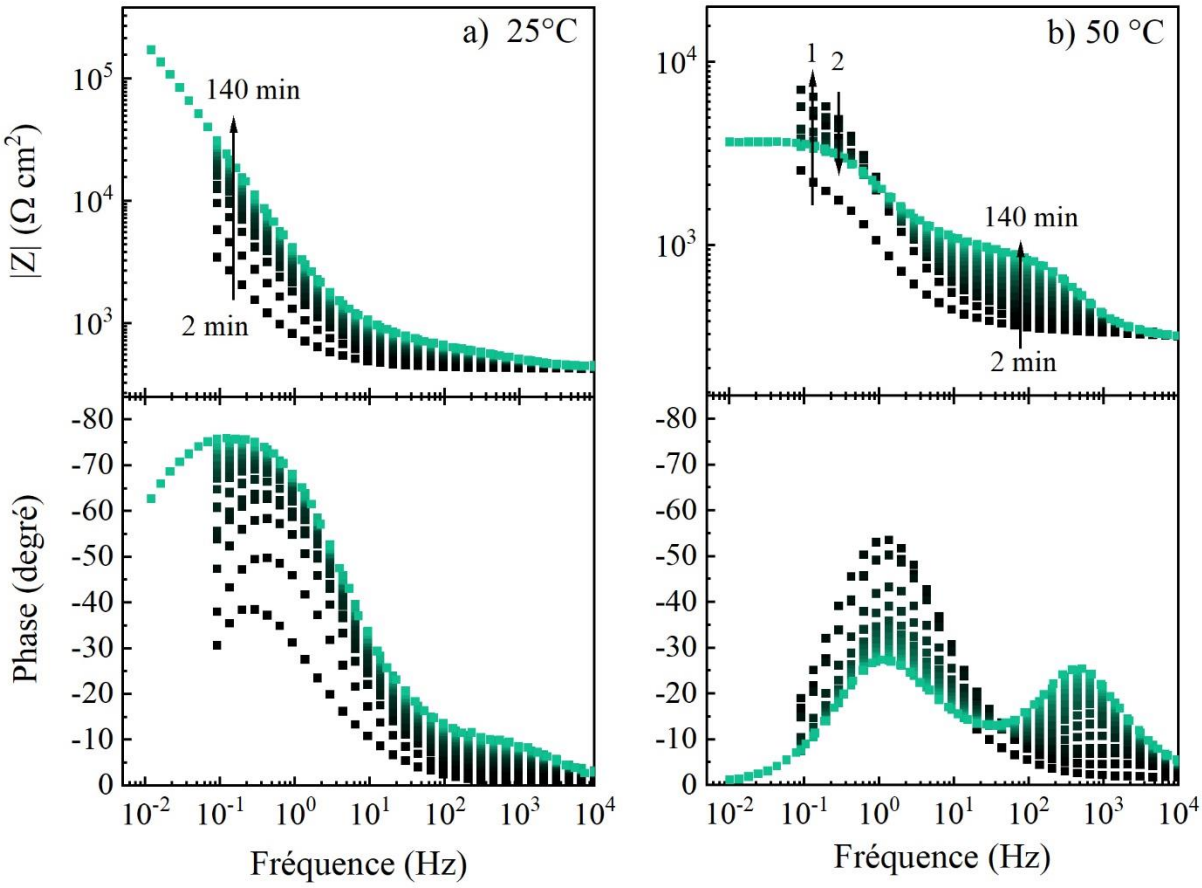


Fig. IV.4 Diagrammes d'impédance au cours du temps d'immersion de 2 min à 140 min d'immersion obtenus dans une solution de 100 mg.kg^{-1} OLDA / 200 mg.kg^{-1} NaCl / $pH_{25°C}$ = 11 à a) 25 °C et b) 50 °C. La flèche 1 correspond aux spectres de 2 min à 10 min d'immersion et la flèche 2 à ceux de 10 min à 140 min.

L'analyse des spectres d'impédance au cours du temps d'immersion, permet non seulement d'étudier les étapes initiales de la formation de la barrière d'OLDA (cinétique d'adsorption) mais aussi de mieux comprendre la compétition entre la cinétique de corrosion de l'acier et la cinétique d'adsorption de l'OLDA qui se produisent simultanément sur la surface dès les premières minutes d'immersion de l'électrode dans la solution.

Dans le Chapitre **III**, deux paramètres ont été considérés en fonction du temps d'immersion : l'efficacité inhibitrice, calculée à partir des valeurs de R_{tc} avec et sans OLDA, et la variation de la capacité réelle à haute fréquence. Etant donné que la valeur de R_{tc} à $pH_{25\,°C}$ = 11 à 25 °C ne peut pas être déterminée avec précision (partie **IV.1.1.1**), l'efficacité inhibitrice ne peut pas être calculée. Seule la variation de la capacité sera discutée pour ces résultats.

1.2.2. Variation de la capacité

Les données d'impédance sont transformées en capacité complexe et la valeur de la capacité réelle à 300 Hz a été extraite au cours du temps d'immersion pour suivre la cinétique d'adsorption de l'OLDA. La Fig. **IV.5** montre les variations de la capacité réelle à 300 Hz au cours du temps d'immersion à 25 °C et 50°C à $pH_{25°C}$ = 11.

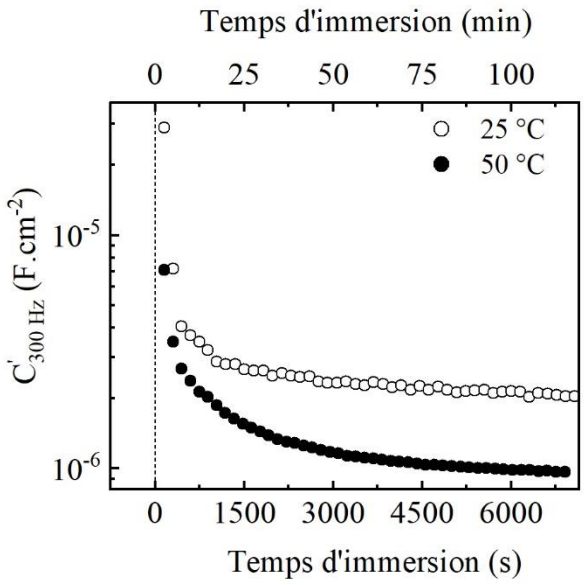


Fig. IV.5 Variations de la capacité réelle (C'(ω)) à 300 Hz en fonction du temps d'immersion à 25 °C (○) et 50 °C (●).

A 25 °C, une diminution de la capacité entre 2 et 35 min d'immersion est tout d'abord observée puis celle-ci tend à se stabiliser pour des temps d'immersion plus longs avec une légère diminution de 2,5 à 2 µF.cm^{-2} entre 35 et 140 min d'immersion, respectivement. A 50 °C, la diminution de la valeur de la capacité est plus progressive pendant les 140 min d'immersion que celle observée à 25 °C. La même variation progressive de la capacité au cours du temps est observée pour l'adsorption de l'OLDA à 25 °C et $pH_{25°C}$ non ajusté (≈ 7) (Fig. **III.5**). Ainsi, pour des conditions dans lesquelles les processus de corrosion se produisent simultanément avec l'adsorption de l'OLDA, l'équilibre entre la corrosion de l'acier et l'adsorption de l'OLDA est plus long à s'établir pendant la durée de l'essai, probablement lié à l'adsorption progressive et/ou simultanée de l'OLDA sur les produits de corrosion comme discuté dans le Chapitre **III** (partie **III.2**).

1.2.3. Analyses de surface *ex situ* par PM-IRRAS

Des analyses PM-IRRAS ont été réalisées pour l'OLDA adsorbée sur les surfaces de l'acier au carbone après 2 min et 10 min d'immersion et de l'or pour 10 min et 30 min d'immersion, à 25 °C et à $pH_{25°C}$ = 11. Les spectres IRRAS sont montrés sur la Fig. **IV.6**.

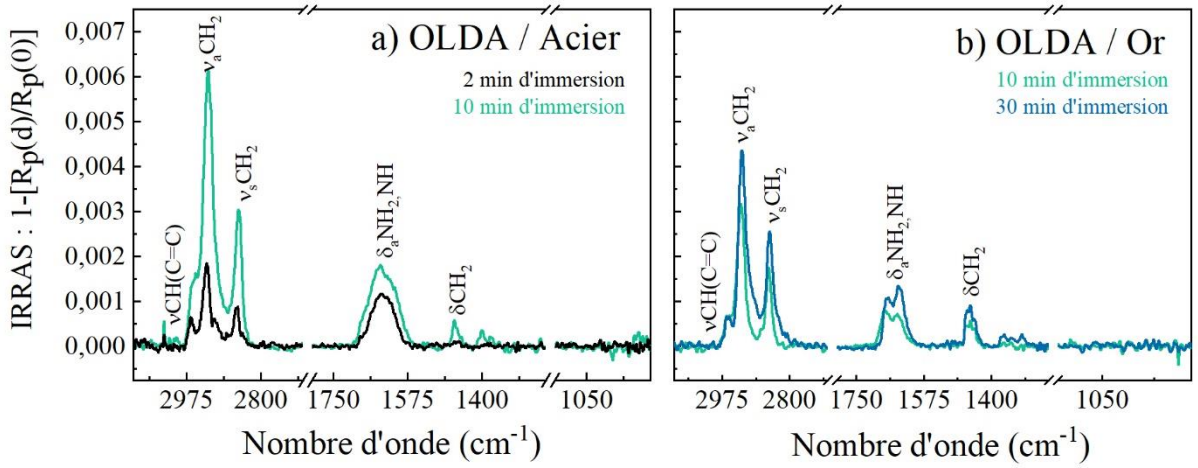


Fig. IV.6 Spectres IRRAS de l'OLDA adsorbée sur a) l'acier au carbone après 2 min et 10 min et b) l'or après 10 min et 30 min d'immersion à 25 °C dans une solution de 100 $mg.kg^{-1}$ OLDA / 200 $mg.kg^{-1}$ NaCl / $pH_{25°C}$ = 11.

Les spectres IRRAS présentent les mêmes bandes qu'à $pH_{25\,°C}$ non ajusté (≈ 7) (Fig. **III.11**) et que le spectre ATR (Fig. **II.2**) que ce soit pour l'OLDA adsorbée sur l'acier ou sur l'or confirmant ainsi sa présence pour les conditions étudiées. La bande δ_a -NH_2, NH, pour le $pH_{25°C}$ = 11, présente cependant des différences par rapport à la même bande pour le $pH_{25°C}$ non ajusté. Pour l'OLDA déposée sur l'or, deux contributions peuvent être remarquées à 1672 cm^{-1} et 1641 cm^{-1}. Pour l'OLDA déposée sur l'acier, une seule contribution est observée à 1633 cm^{-1} pour 2 min d'immersion et pour 10 min d'immersion un léger épaulement commence à être visible. En considérant les $pKa_{25°C}$ théoriques des groupements d'amine primaire et secondaire à 10,6 et 8,4, respectivement, à $pH_{25°C}$ = 11, l'OLDA serait sous sa forme déprotonée [180]. Mudunkotuwa *et al*. [181] ont observé des modifications sur les spectres infrarouge de molécules d'imidazole adsorbées sur des nanoparticules de TiO_2 ; la déprotonation de l'imidazole décalerait la bande désignant $[\nu_s(CC) + \nu_{s(}CN)]_{ring} + \delta_{as}(NH_3^+) + \nu_{as}(COO-)]$ de 1530 à 1512 cm^{-1}. De plus, selon les auteurs le groupement amine déprotonée présente un mode de déformation dans la région entre 1590 et 1650 cm^{-1}. Dans le cas de l'OLDA, les bandes présentent de faibles variations en fréquence et la formation du groupement $–NH–COO^-$ [74] suite à la réaction entre les molécules d'OLDA et le CO_2 dissous dans la solution et qui a été déjà discuté dans le Chapitre **III** (partie **III.2.2**) ne peut pas être exclue. De ce fait, il est délicat de

conclure que les différences notées entre le $pH_{25°C}$ non ajusté (≈ 7) et le $pH_{25°C}$ = 11 sont dues à la déprotonation de la molécule d'OLDA.

Pour l'OLDA déposée sur l'acier au carbone, une augmentation de l'intensité de la bande $\nu_a CH_2$ est observée entre 2 et 10 min d'immersion. Les épaisseurs calculées sont d'environ 0,7 nm et 2,3 nm pour 2 min et 10 min d'immersion, respectivement ce qui suggère une adsorption immédiate de l'OLDA sur l'acier. Dans le cas de l'or, l'intensité de la bande $\nu_a CH_2$ augmente très légèrement. Pour 10 et 30 min d'immersion, des épaisseurs de 1,2 nm et 1,6 nm ont été obtenues, respectivement. Ces valeurs sont récapitulées dans le Tableau **IV.3**. Les épaisseurs estimées au cours du temps d'immersion pour le $pH_{25°C}$ non ajusté (≈ 7) à 25 °C (Chapitre **III**), sont rapportées dans le même tableau pour comparaison.

Tableau IV.3 Récapitulatif des épaisseurs de l'OLDA adsorbée sur de l'acier au carbone et sur l'or à 25 °C et pour différents temps d'immersion pour le $pH_{25°C}$ non ajusté (≈ 7) et $pH_{25°C}$ = 11. Les valeurs des épaisseurs pour le $pH_{25°C}$ non ajusté à 25 °C ont été reprises du Chapitre **III**.

	Epaisseur δ (nm)			
	$pH_{25°C}$ non ajusté (≈ 7) **(Ch. III)**		**$pH_{25°C}$ = 11**	
Temps d'immersion (min)	**Acier au carbone**	**Or**	**Acier au carbone**	**Or**
2	**4**	✗	**≈ 0,7**	✗
5	**9**	✗	✗	✗
10	**12**	✗	**2,3**	**1,2**
30	✗	**1,2**	✗	**1,6**
90	✗	✗	✗	✗

Comme dans le Chapitre **III**, il est important de souligner que les valeurs des épaisseurs calculées à 25 °C et à $pH_{25°C}$ =11 sont uniquement significatives pour une organisation isotrope et compacte des molécules d'OLDA sur la surface. Etant donné que la compacité n'est pas étudiée, les épaisseurs ne doivent pas être considérées comme des valeurs absolues mais comme un ordre de grandeur de la quantité d'OLDA adsorbée sur la surface. L'OLDA adsorbée sur de l'or est de l'ordre de grandeur d'une monocouche indépendamment du pH du milieu. La forme de l'OLDA, protonée ou déprotonée, n'aurait pas d'influence sur la quantité de molécules adsorbées sur la surface d'or. Pour l'OLDA adsorbée sur l'acier, les épaisseurs à $pH_{25°C}$ = 11 sont plus faibles que celles à $pH_{25°C}$ non ajusté pour les mêmes temps d'immersion. La diminution

de la quantité d'OLDA adsorbée sur l'acier peut être attribuée à l'absence des produits de corrosion sur la surface (résultats SIE et observations de surface). Ce résultat confirme de nouveau le rôle des produits de corrosion sur l'accumulation de l'OLDA sur la surface de l'acier comme discuté dans le Chapitre **III**. La position des bandes ν_aCH_2 et ν_sCH_2 reste autour des mêmes valeurs qu'observées au Chapitre **III**, et pour l'OLDA « bulk » (Fig. **II.2**) à savoir environ 2924 et 2854 cm^{-1}, respectivement ce qui suggère la présence des défauts *gauches* dans la chaîne alkyle. Ceci indique que les molécules d'OLDA s'adsorbent de manière désorganisée sur la surface de l'acier ou de l'or [70] indépendamment du pH du milieu.

Une dernière information qui peut être tirée des spectres PM-IRRAS est l'absence de la bande vers 1050 cm^{-1}, qui confirmerait l'absence des produits de corrosion sur la surface de l'acier au carbone à 25 °C. Cependant, la présence d'une couche fine d'oxydes/hydroxydes de fer, non détectable par PM-IRRAS, ne peut pas être exclue.

1.3. Conclusions partielles

Dans la première partie du Chapitre **IV**, l'effet de l'augmentation du pH sur la cinétique d'adsorption et les mécanismes d'inhibition de l'OLDA pour deux températures (25 °C et 50 °C) ont été discutés. A $pH_{25°C}$ = 11 et à 25 °C, les processus de corrosion sont limités par l'augmentation du pH et par l'adsorption de l'OLDA (SIE). En absence de produits de corrosion, l'adsorption de l'OLDA se manifeste sur les spectres d'impédance conjointement par la présence de la constante de temps à haute fréquence ainsi que par l'augmentation du module et de la phase à basse fréquence. La cinétique d'adsorption de l'OLDA est rapide et se stabilise dès les 30 premières minutes d'immersion (SIE). L'OLDA adsorbée sur l'acier et sur l'or est de l'ordre de la monocouche pour des temps courts d'immersion (PM-IRRAS) ce qui confirme les résultats du Chapitre **III** sur le rôle important joué par les produits de corrosion sur l'accumulation des molécules de l'inhibiteur. A $pH_{25°C}$ = 11 et 50 °C, la corrosion de l'acier et l'adsorption de l'OLDA se produisent simultanément sur la surface. L'équilibre du système est ainsi plus lent à s'établir.

Les courbes de polarisation obtenues pour le $pH_{25°C}$ = 11 à 25 °C et à 50 °C montrent que l'OLDA est un inhibiteur mixte. La surface active est diminuée en présence d'OLDA mais sans modification des mécanismes réactionnels qui peuvent se produire sur les surfaces non recouvertes. Enfin, l'adsorption de l'OLDA ne semble pas changer la nature des oxydes/hydroxydes formés sur la surface de l'acier.

2. Milieu désaéré : effet d'un agent réducteur d'oxygène et de la température

La deuxième partie de ce chapitre se propose d'étudier les mécanismes d'inhibition ainsi que la cinétique d'adsorption d'OLDA dans des conditions particulières des réseaux d'eau *i.e.* $pH_{25°C}$ = 11 / milieu désaéré / sans NaCl. Dans un premier temps, les mécanismes d'inhibition de l'OLDA en absence puis en présence d'un agent réducteur d'oxygène la N, N-Diéthylhydroxylamine (DEHA) à 50 °C seront traités (SIE et courbes de polarisation). Puis, la cinétique d'adsorption de l'OLDA en présence de la DEHA à deux températures (25 °C et 50 °C) sera discutée (SIE et PM-IRRAS). Les essais en milieu désaéré sont réalisés grâce au montage expérimental montré sur la Fig. **II.4**.

2.1. Protection et mécanismes d'inhibition de l'OLDA

2.1.1. Diagrammes d'impédance après 140 min d'immersion

La Fig. **IV.7** montre les diagrammes d'impédance à 140 min d'immersion, à 50 °C / $pH_{25°C}$ = 11 / milieu désaéré / sans NaCl, avec et sans OLDA et en absence et en présence de la DEHA (26 $mg.kg^{-1}$).

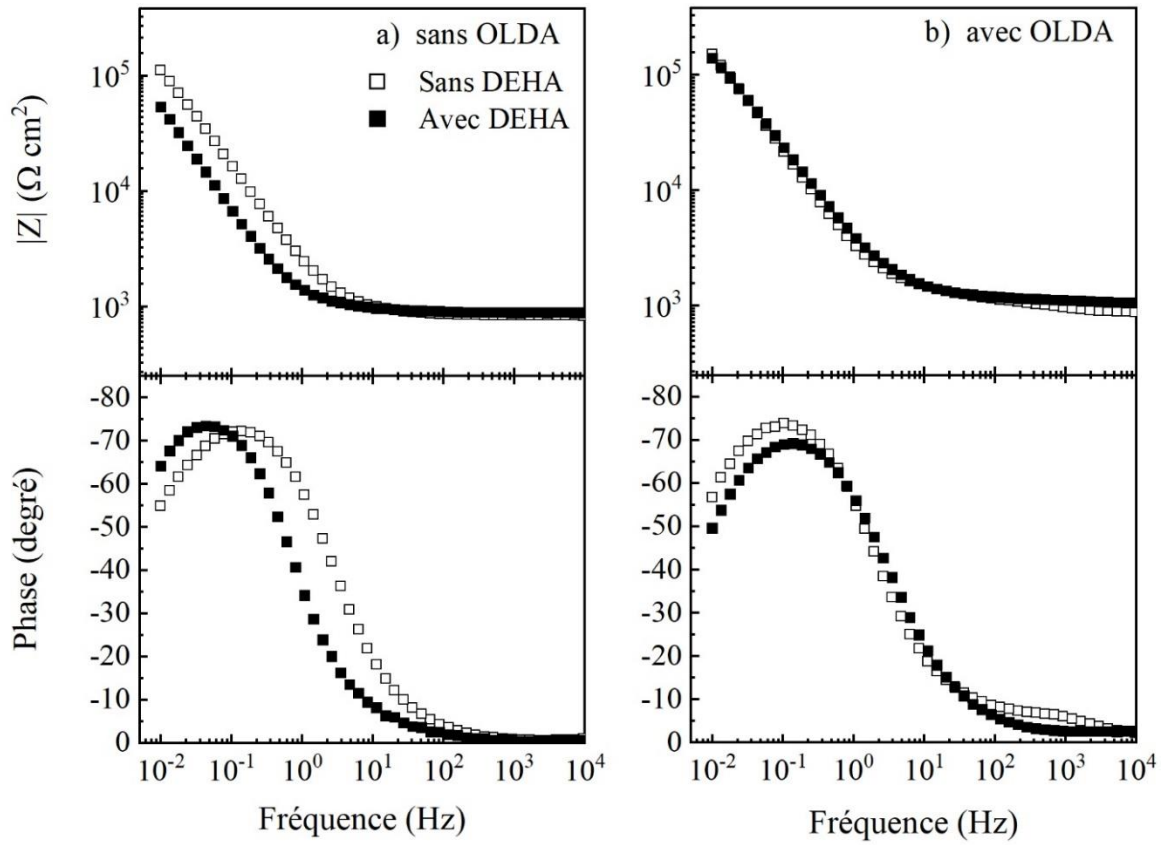


Fig. IV.7 Diagrammes d'impédance après 140 min d'immersion à 50 °C / $pH_{25\,°C}$ = 11 / milieu désaéré obtenus a) sans OLDA et b) avec 100 $mg.kg^{-1}$ d'OLDA en absence de DEHA (□) et en présence de DEHA (■) (26 $mg.kg^{-1}$).

En absence d'OLDA, les diagrammes d'impédance avec ou sans DEHA montrent une seule constante de temps entre 10^2 et 10^{-2} Hz attribuée aux processus se produisant à l'interface métal / solution. En absence de la DEHA (Fig. **IV.7a**), la valeur élevée du module ($\approx$ 110 kΩ.cm^{-2} à 10^{-2} Hz) suggère la formation d'un film d'oxyde de fer passif en accord avec la littérature [182, 183]. En présence de DEHA, on note que la valeur du module à basse fréquence est inférieure à celle sans DEHA. Les valeurs des modules suggéreraient que la corrosion est favorisée en présence de DEHA. Selon différents auteurs, la présence des réducteurs d'oxygène (hydrazine ou DEHA) génère une vitesse de corrosion plus élevée dépendante de la concentration injectée [184-187]. Ce point sera traité plus loin dans le chapitre (partie **IV.2.1.2**). Enfin, et dans les deux cas, l'angle de phase présente une valeur d'environ -75 °.

En présence d'OLDA (Fig. **IV.7b**), on note principalement la constante de temps à basse fréquence attribuée aux phénomènes se produisant à l'interface métal / électrolyte. La constante de temps associée à la présence d'OLDA entre 10^4 et 10^2 Hz se présente comme un épaulement sur la représentation de Bode ; l'angle de phase ne dépasse pas -10 °. Les diagrammes d'impédance en présence d'OLDA avec ou sans DEHA se superposent ce qui indique que la barrière de l'OLDA formée après 140 min d'immersion est indépendante de la présence ou l'absence de la DEHA. On note qu'avec DEHA, le module augmente de 53 kΩ.cm^2 à 140 kΩ.cm^2 en présence d'OLDA par comparaison aux essais sans OLDA tandis que sans DEHA le module augmente de 110 kΩ.cm^2 à 140 kΩ.cm^{-2}. Les valeurs des modules ont été relevées à 10^{-2} Hz. Ces résultats suggèrent que la corrosion de l'acier qui peut être causée par la DEHA est inhibée en présence d'OLDA.

Afin d'investiguer les mécanismes d'inhibition de l'OLDA en milieu désaéré, des courbes intensité-potentiel ont été réalisées et seront traitées dans la partie suivante.

2.1.2. Courbes intensité-potentiel

Les tracés des courbes intensité-potentiel en présence et en absence de l'OLDA et avec et sans DEHA ont été réalisées en milieu désaéré et montrés sur la Fig. **IV.8**. Des observations de la surface de l'acier effectuées après les courbes cathodiques sont montrées sur la même figure.

Sans DEHA, les densités de courant anodique et cathodique avec ou sans OLDA sont proches. Ceci est en accord avec la légère augmentation du module de l'impédance en présence de l'OLDA (Fig. **IV.7**) ainsi qu'avec l'état de surface des électrodes (Fig. **IV.8i** et Fig. **IV.8ii**), pour lesquelles aucun produit de corrosion n'est visible à l'œil nu. Les courbes cathodiques

présentent dans les deux cas un palier entre -0,67 et -0,9 V *vs.* ECS, pour lequel la densité de courant est constante à 20 µA.cm^{-1} sans OLDA et 30 µA.cm^{-1} avec OLDA. Ce palier serait attribuable à la réduction de l'O_2 dissous résiduel dans la solution [188]. Les valeurs similaires de densité de courant cathodique en absence ou en présence d'OLDA suggèrent que la désaération effectuée est identique entre les différents essais. Les courbes anodiques présentent des paliers avec des densités de courant très faibles (environ 0,8 µA.cm^{-1} sans OLDA) ce qui suggère la formation d'un film passif d'oxydes/hydroxydes de fer en accord avec les résultats de SIE (Fig. **IV.7a**) et avec la littérature [189]. Sans OLDA, on note une augmentation brutale du courant pour des potentiels supérieurs à 0,2 V *vs.* ECS qui traduit une rupture de la passivation de l'acier. En présence d'OLDA, la densité de courant demeure constante suggérant un rôle protecteur de cette dernière dans une large gamme de potentiel [46]. E_{corr} se décale légèrement vers des valeurs plus anodiques en présence d'OLDA.

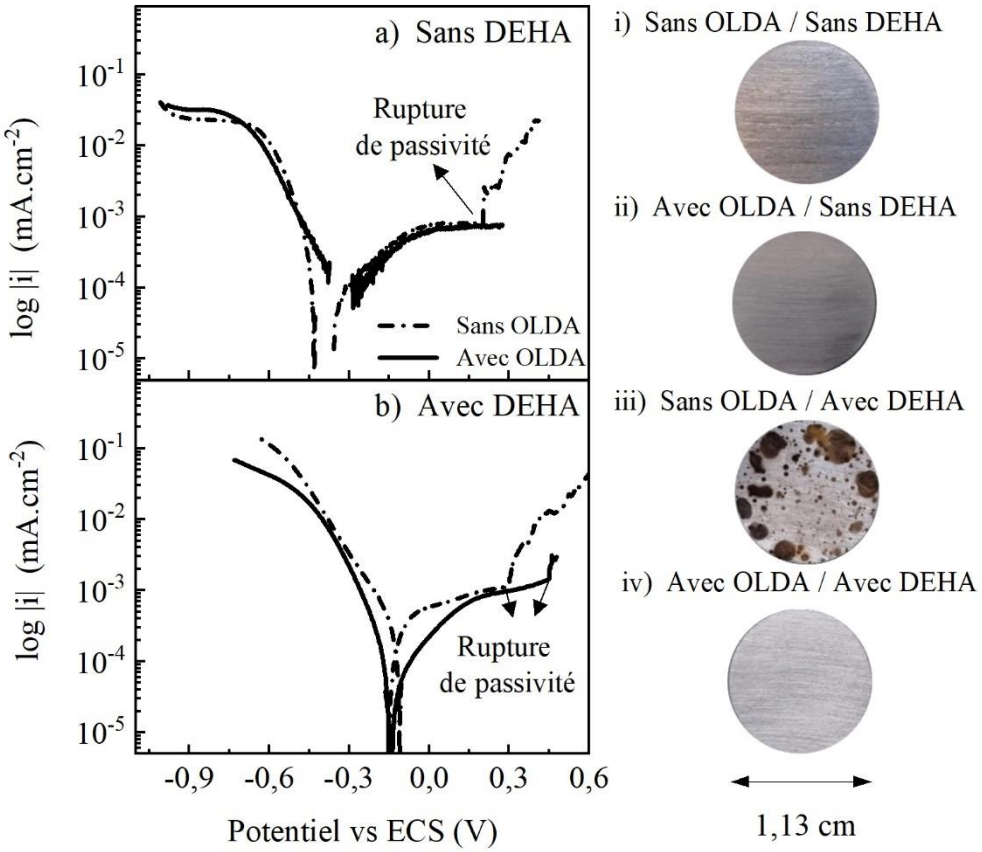


Fig. IV.8 Courbes intensité-potentiel obtenues a) sans DEHA et b) avec 26 mg.kg^{-1} de DEHA après 140 min d'immersion à E_{corr} dans une solution désaérée à 50 °C avec et sans OLDA à $pH_{25\,°C}$ = 11. Observations *ex situ* de la surface de l'EDT après la polarisation cathodique : i) sans et ii) avec OLDA en absence de DEHA et iii) avec et iv) sans OLDA en présence de DEHA.

Comme en milieu aéré, l'adsorption de l'OLDA ne modifie pas les mécanismes des réactions électrochimiques anodique et cathodique. En absence ou en présence de l'inhibiteur

(Fig. **IV.8i** et Fig. **IV.8ii**), la surface ne présente pas de produit de corrosion confirmant les résultats de la SIE et des courbes intensité-potentiel. La valeur de E_{corr} reportée sur le diagramme de Pourbaix pour le système Fe-H_2O à 60 °C [179] indique la formation de Fe_2O_3 que ce soit en présence ou en absence de l'inhibiteur.

En présence de la DEHA, l'ajout d'OLDA diminue les densités de courant anodique et cathodique autour de E_{corr} mais sans le déplacer. Les courbes cathodiques avec ou sans OLDA ne présentent pas de palier de réduction d'oxygène contrairement à ce qui a été observé en l'absence de DEHA. Les courbes anodiques présentent en revanche des paliers de passivation entre 0 et 0,3 V *vs.* ECS en absence d'OLDA et entre 0,2 et 0,45 V *vs.* ECS en présence d'OLDA. La rupture de passivité, en présence d'OLDA est décalée vers des potentiels plus anodiques. Les observations de surface, en présence de DEHA et sans OLDA (Fig. **IV.8iii**) montrent une surface corrodée sous forme de taches noires / marron confirmant un effet accélérateur de la corrosion en présence de ce réducteur d'oxygène déjà évoquée pour expliquer les résultats de SIE. Les analyses Raman effectuées sur ces zones suggèrent une formation majoritaire de lépidocrocite (γ-FeOOH). La surface en présence de la DEHA et d'OLDA (Fig. **IV.8iv**) ne présente pas de produits de corrosion visibles à l'œil nu, en accord avec les résultats de SIE (Fig. **IV.7b**) en présence de l'OLDA avec et sans DEHA, pour lesquels les diagrammes se superposent.

En ce qui concerne l'effet de la DEHA, on note que l'ajout de la DEHA dans le milieu déplace E_{corr} vers des valeurs plus anodiques indépendamment de la présence ou pas de l'OLDA (environ 300 mV). La courbe anodique présente un palier de passivité. Cependant, les diagrammes d'impédance suggèrent que l'acier se corrode en présence de DEHA comparativement aux essais sans DEHA. De plus, les observations de surface montrent que la corrosion est localisée sans les figures hydrodynamiques (Fig. **IV.8iii**) (dues à la rotation de l'électrode) par rapport aux produits de corrosion formés en milieu aéré à 50 °C (Fig. **IV.2iii**). On note également le manque d'un palier de réduction d'oxygène avec l'ajout de la DEHA, probablement attribuable à l'interaction entre la DEHA et l'oxygène dissous.

D'après la littérature, les réducteurs d'oxygène tels que l'hydrazine ou bien la DEHA réagissent simultanément avec l'oxygène dissous dans la solution et avec les surfaces des aciers. Les réactions suivantes présentent l'interaction de la DEHA avec l'O_2 dissous (**IV.1**) [184] et les oxydes/hydroxydes de fer (**IV.2** et **IV.3**) [184, 190].

$$2(CH_3CH_2)_2NOH + O_2 \rightarrow 2C_2H_5NOC_2H_4 + 2H_2O \qquad \textbf{IV.1}$$

$$(CH_3CH_2)_2NOH + 6Fe_2O_3 \rightarrow CH_3CH = NOH + CH_3CHO + 4Fe_3O_4 + H_2O \quad \textbf{IV.2}$$

$$(CH_3CH_2)_2NOH + 12FeOOH \rightarrow CH_3CH = NOH + CH_3CHO + 4Fe_3O_4 + 7H_2O \quad \textbf{IV.3}$$

En ce qui concerne la réaction anodique, la DEHA participerait à la formation d'une couche d'oxyde protectrice. Selon Gouda *et al*. [191, 192], l'hydrazine se comporterait comme un inhibiteur anodique. Lorsque les zones anodiques sont recouvertes d'hydrazine, la corrosion globale diminue, mais la corrosion est répartie sur de plus petites zones anodiques, ce qui entraînerait une attaque localisée intensifiée. Ce mécanisme se produirait pour des concentrations d'hydrazine inférieures à 10^{-2} M. Pour des concentrations supérieures, un blocage complet des sites anodiques assurerait la passivation totale de la surface. Le mécanisme d'action de la DEHA paraît assez similaire. Cependant, il n'y a pas un consensus dans la littérature sur l'influence de la concentration des réducteurs d'oxygène. Par exemple, pour Sung *et al*. [193] la concentration de l'hydrazine, au-dessus de laquelle la corrosion n'est pas observée, serait autour de 150 µg.kg^{-1}. Selon Jäppinen *et al*. [184], l'augmentation de la concentration de la DEHA (entre 7,5 et 25 µmol.dm^{-3}) n'améliore pas la résistance à la corrosion des aciers.

D'autres essais avec différentes concentrations en DEHA et différentes températures [194] seraient nécessaires pour conclure sur le rôle de ce réducteur d'oxygène. De plus, il serait pertinent de contrôler et de mesurer le taux d'oxygène dissous dans le montange expériemental (ce qui n'a pas été fait dans le cadre de ce travail) afin de conclure sur l'effet de la DEHA.

Une dernière étude a été effectuée pour les conditions suivantes : 50 °C / $pH_{25°C}$ = 11 / milieu désaéré / 26 mg.kg^{-1} DEHA / 200 mg.kg^{-1} NaCl. Le but de cette étude, présentée en Annexe **A.1**, était d'investiguer l'apport de l'OLDA contre la corrosion localisée par les ions chlorures. Les diagrammes d'impédance ont montré que la corrosion par les ions chlorures est limitée en présence de l'OLDA. Les analyses MEB ont révélé que même si l'OLDA ne semble pas éviter la formation des piqûres, celles-ci sont moindres, plus petites et moins profondes. L'OLDA s'adsorberait dans les piqûres pendant leur formation (analyses EDS) ce qui peut expliquer la profondeur et la taille des cavités plus faibles qu'en son absence.

La partie suivante se propose d'investiguer l'influence de la température (25 °C et 50 °C) sur la cinétique d'adsorption de l'OLDA par SIE et PM-IRRAS lorsque les processus de corrosion sont fortement limités *i.e.* en milieu désaéré / $pH_{25°C}$ = 11 / 26 mg.kg^{-1} DEHA / sans NaCl.

2.2. Influence de la température sur la cinétique d'adsorption de l'OLDA

2.2.1. Diagrammes d'impédance en fonction du temps d'immersion et de la température

Afin d'investiguer la cinétique d'adsorption de l'OLDA en fonction de la température (25 °C et 50 °C), quelques spectres d'impédance entre 2 min et 140 min d'immersion à $pH_{25°C}$ = 11 / milieu désaéré / 26 mg.kg^{-1} de DEHA sont montrés sur la Fig. **IV.9**.

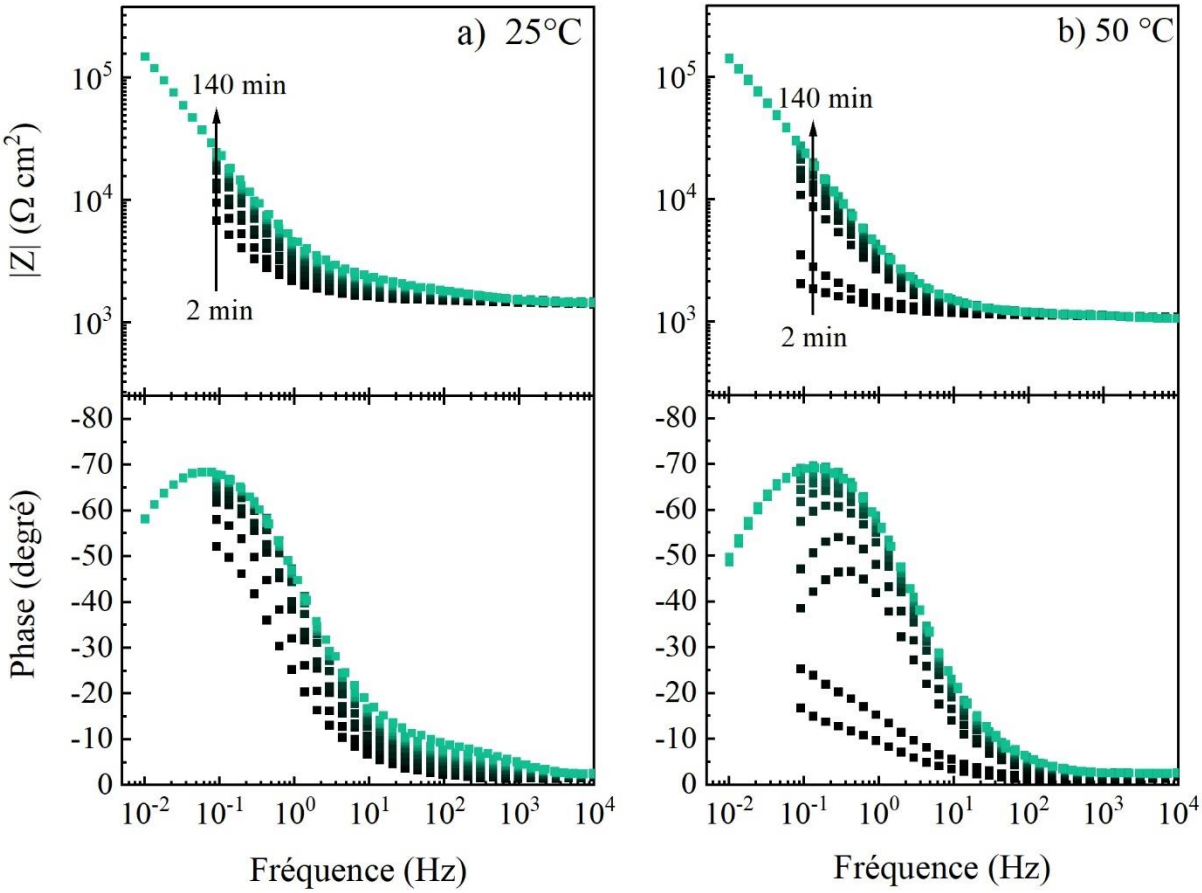


Fig. IV.9 Diagrammes d'impédance en fonction du temps d'immersion de 2 min à 140 min obtenus en milieu désaéré / 100 mg.kg^{-1} d'OLDA / $pH_{25°C}$ = 11 / 26 mg.kg^{-1} DEHA à a) 25 °C et b) 50 °C.

On note principalement la constante de temps à basse fréquence associée aux processus se produisant à l'interface métal / électrolyte. La constante de temps associée à l'OLDA à haute fréquence se présente comme un épaulement entre 10^4 et 10^2 Hz sur les spectres obtenus à 25 °C tandis qu'à 50 °C elle n'est pas visible. Les valeurs du module et de l'angle de phase à basse fréquence augmentent au cours du temps d'immersion à 25 °C et à 50 °C ce qui suggère une adsorption progressive de l'OLDA sans la formation des produits de corrosion. Les spectres à 140 min d'immersion présentent la même valeur du module à basse fréquence (≈ 140 kΩ.cm^2) et l'angle de phase est à environ – 75 ° pour les deux températures. Ceci indique que lorsque les processus de corrosion sont très limités, la barrière formée après 140 min d'immersion est

similaire dans la gamme de température étudiée. Afin d'investiguer la cinétique d'adsorption, la variation de la capacité réelle extraite à 300 Hz est discutée dans la partie suivante.

2.2.2. Variation de la capacité

Les variations de la capacité réelle à 300 Hz au cours du temps d'immersion à 25 °C et à 50 °C sont rapportées sur la Fig. **IV.10**. On note la diminution de la valeur de $C'_{300\ Hz}$ au cours du temps d'immersion pendant les 30 premières minutes d'immersion pour se stabiliser ensuite jusqu'à la fin de l'essai pour les deux températures. Les variations de la capacité au cours du temps d'immersion ont été ajustées par une loi exponentielle étirée (**IV.4**) aussi appelée fonction de Kohlrausch-Williams-Watts (KWW), utilisée pour caractériser la relaxation des systèmes aléatoires et notamment dans les systèmes polymères [195], afin de conclure sur l'influence de la température.

$$C'(t) = C'_0 \, exp\left(-\frac{t}{\tau_{KWW}}\right)^{\beta} \qquad \textbf{IV.4}$$

avec C'_0 un facteur pré-exponentiel, τ_{KWW} une constante de temps caractéristique et β un exposant lié à l'écart de la décroissance par rapport à une exponentielle simple : plus β est faible, plus l'exponentielle est étirée. Par rapport à une loi exponentielle simple, il rend compte de l'élargissement de la distribution des temps caractéristiques.

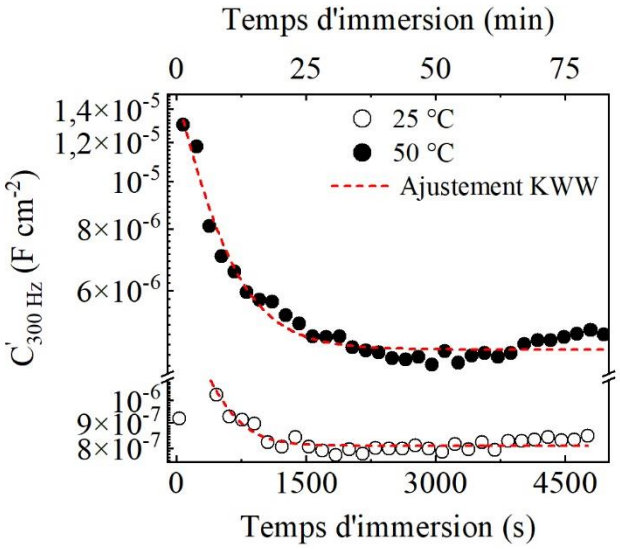


Fig. IV.10 Variations de la capacité réelle (C'(ω)) à 300 Hz en fonction du temps d'immersion à 25 °C (○) et 50 °C (●) pour le système OLDA/acier.

Le temps caractéristique et l'exposant β sont respectivement de 446 s et 1,3, à 25 °C et de 420 s et 1, à 50 °C. Les temps caractéristiques sont donc similaires, ce qui suggère que la cinétique d'adsorption de l'OLDA lorsque les processus de la corrosion sont limités, est

indépendante de la température entre 25 °C et 50 °C. Deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ces résultats. Premièrement, l'interaction entre l'OLDA sous sa forme déprotonnée et la surface de l'acier seraient de type physique et donc indépendante de la température entre 25 °C et 50 °C [10, 65]. Wagner *et al*. [26] ont proposé ce type de mécanisme pour l'adsorption de l'ODA sur des surfaces métalliques pour des températures inférieures à 100 °C. Deuxièmement, la concentration initiale de l'OLDA élevée (100 mg.kg^{-1}) peut être un autre facteur influant [128]. Des essais supplémentaires à différentes concentrations d'OLDA, ainsi que des essais sur la désorption de l'OLDA à différentes températures seraient nécessaires pour confirmer ou infirmer ces hypothèses.

2.2.3. Analyses de surface *ex situ* par PM-IRRAS

La couche d'OLDA a été formée pendant 80 min en milieu désaéré / $pH_{25°C}$ = 11 / sans DEHA / sans NaCl et à trois températures 25 °C, 50 °C et 75 °C. Les analyses PM-IRRAS ont été effectuées, comme précédemment, *ex situ* et sont montrées sur la Fig. **IV.11**.

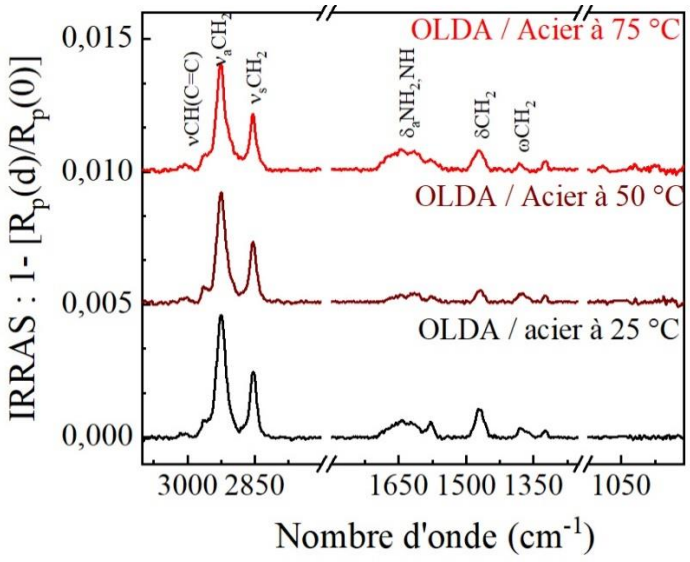


Fig. IV.11 Spectres IRRAS *ex situ* de l'OLDA adsorbée sur l'acier au carbone après 80 min dans une solution de 100 mg.kg^{-1} d'OLDA / $pH_{25°C}$ = 11 / milieu désaéré à 25, 50 et 75 °C.

Les spectres IRRAS présentent les mêmes bandes à 3004 cm^{-1}, 2926 cm^{-1}, 2854 cm^{-1}, 1470 cm^{-1} et 1375 cm^{-1} correspondant aux contributions ν–CH(C=C), ν_aCH_2, ν_sCH_2, δCH_2 et ωCH_2, respectivement. Dans la région entre 1700-1500 cm^{-1}, deux contributions peuvent être notées à environ 1650 cm^{-1} et 1578 cm^{-1}. A part les contributions des modes de déformation des groupements de -NH_2 et -NH, d'autres espèces comme le groupement –NH–COO^- [74] peuvent être présentes, comme discuté dans le Chapitre **III** et la première partie du Chapitre **IV**. On note que l'intensité de la bande ν_aCH_2 ne varie pas en fonction de la température. Les

épaisseurs calculées sont de 1,8 nm à 25 °C, 1,6 nm à 50 °C et 1,5 nm à 75°C. Les valeurs sont similaires à celles estimées pour l'OLDA adsorbée sur l'or dans différents milieux et comme discuté précédemment. Il semble que lorsque les processus de corrosion sont très limités et pour une concentration fixe d'OLDA en solution à 100 $mg.kg^{-1}$, la quantité adsorbée sur la surface s'approche à la valeur d'une monocouche [74, 75] indépendamment de la température et en accord avec les résultats de SIE. La position des bandes ν_aCH_2 à 2926 cm^{-1} et ν_sCH_2 à 2854 cm^{-1}, indique la présence des défauts *gauches* dans la chaîne alkyle de l'OLDA. Les molécules sont ainsi désordonnées sur la surface comme discuté précédemment. Enfin, aucune bande relative aux produits de corrosion n'est pas observée sur les spectres IRRAS pour les trois températures étudiées.

2.3. Conclusions partielles

Dans la deuxième partie de ce chapitre, les mécanismes d'inhibition et la cinétique d'adsorption de l'OLDA ont été investigués à $pH_{25°C}$ = 11, en milieu désaéré et sans la présence d'ions chlorures. L'effet d'un agent réducteur d'oxygène a été également discuté.

Lorsque les processus de corrosion sont limités et la concentration initiale en OLDA en solution est de 100 $mg.kg^{-1}$, sa cinétique d'adsorption semble se stabiliser entre 30 et 80 min d'immersion pour les deux températures étudiées (25 °C et 50 °C). De plus, les spectres d'impédance après 140 min d'immersion à 25 °C et 50 °C ainsi que les analyses *ex situ* PM-IRRAS après 80 min d'immersion à 25 °C, 50 °C et 75 °C, montrent que l'OLDA adsorbée sur la surface d'acier est indépendante de la température et que la quantité adsorbée sur la surface est de l'ordre d'une monocouche. Ces résultats confirment encore une fois le rôle des produits de corrosion sur l'accumulation d'OLDA sur la surface de l'acier en formant des couches mixtes OLDA/produits de corrosion.

Les courbes de polarisation ont montré que l'adsorption de l'OLDA diminue seulement la surface active sans modifier les mécanismes de corrosion qui peuvent se produire sur la surface non recouverte, comme en milieu aéré.

3. Conclusions

Dans ce chapitre, les mécanismes d'inhibition et la cinétique d'adsorption de l'OLDA ont été étudiés dans un large spectre de conditions physico-chimiques. L'étude principalement électrochimique (SIE et courbes de polarisation) a été complétée par d'autres techniques d'analyse de surface *ex situ* (PM-IRRAS, Raman et MEB-EDS) en fonction des conditions expérimentales. Les milieux corrosifs ont été choisis en lien avec les conditions opératoires des circuits industriels.

Les suivis cinétiques de l'adsorption d'OLDA ont été réalisés à 25 °C et à 50 °C pour une concentration initiale de 100 $mg.kg^{-1}$ d'OLDA premièrement dans une solution aérée de NaCl (200 $mg.kg^{-1}$) à $pH_{25°C}$ = 11 et deuxièmement dans une solution désaérée, sans NaCl et en présence d'un agent réducteur d'oxygène (DEHA). Lorsque les processus de corrosion sont limités par le conditionnement du milieu, la cinétique d'adsorption d'OLDA se stabilise dans les 30 premières minutes d'immersion. En milieu désaéré, la cinétique d'adsorption d'OLDA est indépendante de la température (25-50 °C). En revanche, lorsque la corrosion de l'acier et l'adsorption d'OLDA se produisent simultanément sur la surface (50 °C / $pH_{25°C}$ = 11 / milieu aéré / 200 $mg.kg^{-1}$ de NaCl), l'état d'équilibre est plus lent à s'établir probablement en raison de la compétition entre la corrosion de l'acier et l'adsorption de l'OLDA.

Que ce soit en milieu aéré ou en milieu désaéré, les courbes de polarisation ont montré que l'OLDA se comporte comme un inhibiteur mixte. L'adsorption de l'OLDA diminuerait la surface active mais sans modifier les mécanismes de corrosion.

Les analyses PM-IRRAS ont montré que l'OLDA s'adsorbe très rapidement (2 min) sur la surface de l'acier même pour des pH alcalins et que l'épaisseur de la couche formée en absence de produits de corrosion serait de l'ordre de grandeur d'une monocouche indépendamment de la température et comparable avec les épaisseurs estimées pour le système OLDA / or.

Il a été noté à travers les résultats des Chapitres **III** et **IV**, que la constante de temps, observée à haute fréquence, associée à l'OLDA sur les spectres d'impédance électrochimique, est plus ou moins « marquée » en fonction des conditions expérimentales. Le chapitre suivant se propose donc d'analyser la réponse du système acier / OLDA / électrolyte en SIE afin de clarifier la contribution de l'OLDA sur les spectres d'impédance et de mieux comprendre le rôle joué par les produits de corrosion.

Chapitre V

Influence de l'OLDA sur les spectres d'impédance

Sommaire

1. Analyse des relaxations diélectriques de l'OLDA « bulk » par SDD 107
2. Analyse de la réponse de l'OLDA en SIE 110
2.1. Influence de la résistance d'électrolyte 110
2.2. Formalisme de capacité complexe 112
2.3. Influence des variations de température 114
2.3.1. Diagrammes d'impédance en fonction de la température 115
2.3.2. Partie haute fréquence : capacité complexe 116
2.3.3. Partie basse fréquence : capacité de double couche 117
3. Conclusions 122

La présence des amines filmantes sur les surfaces métalliques est souvent caractérisée sur les diagrammes d'impédance par une constante de temps à haute fréquence [55, 76] attestant de la formation d'un film protecteur sur la surface. Dans le cadre de ce travail (Chapitres **III** et **IV**), il a été remarqué que la constante de temps associée à l'OLDA se forme progressivement au cours du temps d'immersion et est plus ou moins « marquée » en fonction des conditions expérimentales. Ce chapitre a pour objectif d'analyser plus finement la réponse de l'OLDA en SIE afin de clarifier sa nature et sa contribution dans la réponse globale métal / OLDA / solution. Tout d'abord, l'OLDA « bulk » est étudiée par spectroscopie diélectrique dynamique (SDD) avec une électrode interdigitée. Les formalismes de capacité et conductivité complexes sont utilisés pour mettre en évidence les phénomènes de relaxations diélectriques et le transport de charge de l'OLDA, respectivement et d'étudier leur dépendance à la température. Ensuite, le formalisme de capacité complexe est transposé aux diagrammes d'impédance électrochimique en fonction du temps d'immersion et de la température pour déterminer comment ces phénomènes peuvent contribuer à la signature de l'OLDA. Enfin, l'adsorption de l'OLDA est discutée par l'analyse de la capacité de double couche électrochimique. L'analyse de la réponse de l'OLDA en SIE est effectuée principalement pour les diagrammes obtenus lorsque les processus de corrosion sont très limités, conditions déterminées dans le Chapitre **IV**. Un système modèle OLDA / or est également étudié pour comparaison. L'ensemble des essais effectués et des techniques d'analyse utilisées est récapitulé dans le Tableau **V.1**.

Tableau V.1 Récapitulatif des essais réalisés et présentés dans le Chapitre **V**.

	Acier au carbone		**Or**	**Electrode interdigitée (EI)**	
	Sans OLDA	**Avec OLDA**	**Avec OLDA**	**Sans OLDA**	**Avec OLDA**
Conditions physico-chimiques					
Milieu	Désaéré		Aéré		
Electrolyte	Sans NaCl		0,1 M NaCl		
$pH_{25°C}$	11				
DEHA (26 mg.kg^{-1})		✓			
T (°C)	25	[25 ; 75]	25	-85, 25, 50	[-125 ; 50]
Analyses réalisées					
SIE	✓	✓	✓		
SDD				✓	

1. Analyse des relaxations diélectriques de l'OLDA « bulk » par SDD

Afin de sonder les modes de relaxation dipolaire liée à la mobilité moléculaire et les phénomènes de transport de charge de l'OLDA en fonction de la température, des analyses ont été réalisées par spectroscopie diélectrique dynamique (SDD) à l'aide d'une électrode interdigitée (EI) Novocontrol (Fig. **II.9**). Des analyses de l'OLDA adsorbée sur l'EI à partir d'une solution à 100 $mg.kg^{-1}$ d'OLDA et $pH_{25°C}$ = 11 (par analogie avec la méthodologie utilisée en SIE) n'ont pas permis d'obtenir un signal exploitable en raison de la faible quantité de matière déposée sur l'EI. Il a donc été choisi de déposer l'OLDA dans l'électrode interdigitée pour que les interdigits soient entièrement remplis et ainsi amplifier le rapport signal/bruit. Les mesures isothermes ont été réalisées entre -125 °C et 50 °C et par pas de 5 °C. La surface de relaxation diélectrique (*C''=f, T*) de l'OLDA « bulk » est montrée sur la Fig. **V.1**.

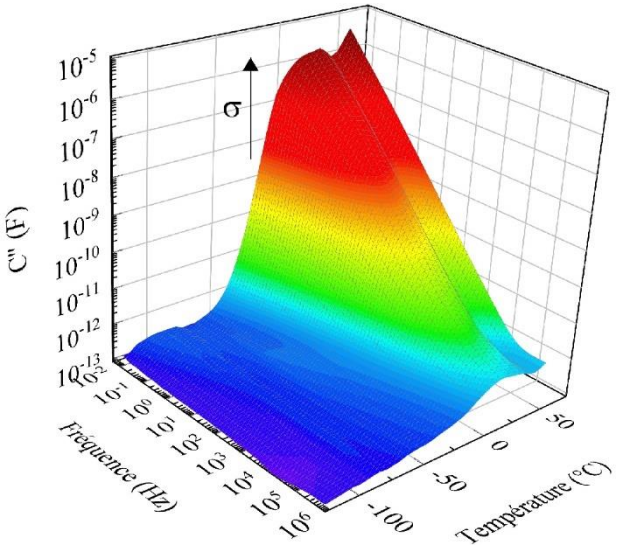


Fig. V.1 Surface de relaxation diélectrique C''(f,T) de l'OLDA « bulk » obtenue en SDD.

Pour des basses températures entre -110 °C et -50 °C, deux pics de C''(ω) caractéristiques de modes de relaxation peuvent être notés. A basse fréquence et de -20 °C à 50 °C, un front de conductivité est présent. Afin de s'assurer que les phénomènes observés peuvent être attribués à l'OLDA « bulk », l'électrode interdigitée sans OLDA a été également analysée par SDD. La Fig. **V.2** présente les spectres de capacité complexe (C'(ω) et C''(ω)) de l'électrode interdigitée avec et sans OLDA à deux températures -85 °C et 25 °C. A -85 °C et en présence d'OLDA, on note une augmentation de la valeur de la partie réelle de la capacité (C'(ω)) sur toute la gamme fréquentielle. La partie imaginaire de la capacité (C''(ω)) montre de légères modifications en présence d'OLDA. Il semblerait que le signal mesuré en SDD contienne des contributions provenant du matériau constitutif de l'électrode interdigitée convoluées à celles

de l'OLDA. Ceci empêche l'identification des modes de relaxation dipolaire de la molécule d'intérêt qui, d'après la littérature portant sur les SAM, pourraient se manifester entre -150 °C et -30 °C [135, 136, 196]. A 25 °C, on note entre 10^2 et 10^{-2} Hz, une augmentation d'environ trois décades de la capacité complexe en présence d'OLDA. Les phénomènes qui se manifestent à basse fréquence et haute température peuvent donc être attribués à l'OLDA « bulk » et peuvent être liés au transport de charge (conductivité) dans le matériau et/ou à l'accumulation de charge aux interfaces des électrodes [157].

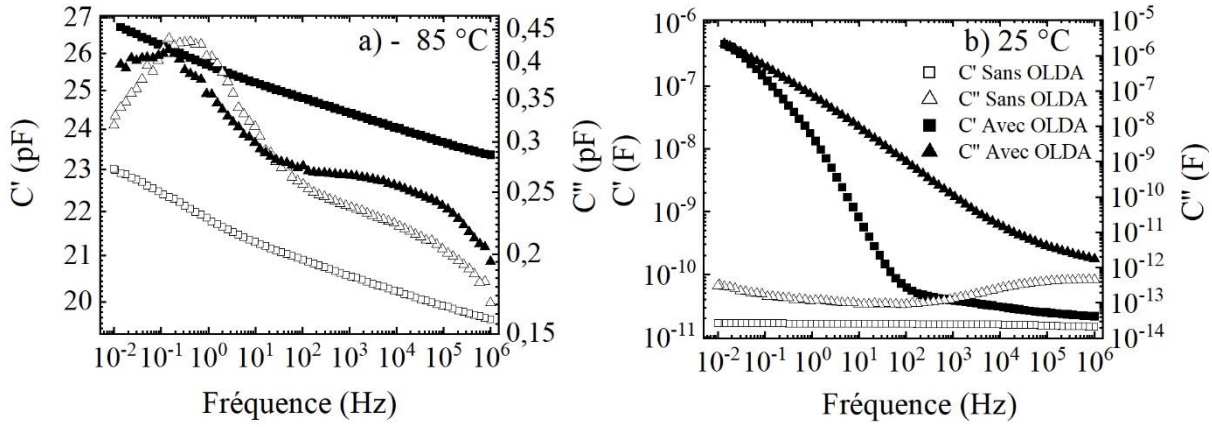


Fig. V.2 Spectres de capacité complexe (C'(ω) (□, ■) et C''(ω) (△,▲)) isothermes a) -85 °C et b) 25 °C obtenus en SDD pour l'OLDA « bulk » (■,▲) et l'EI sans OLDA (□,△).

Afin d'étudier les phénomènes de transport de charges, les données ont été transformées en conductivité complexe σ*(ω) dont la partie réelle (σ'(ω)) en fonction de la température est représentée sur la Fig. **V.3**.

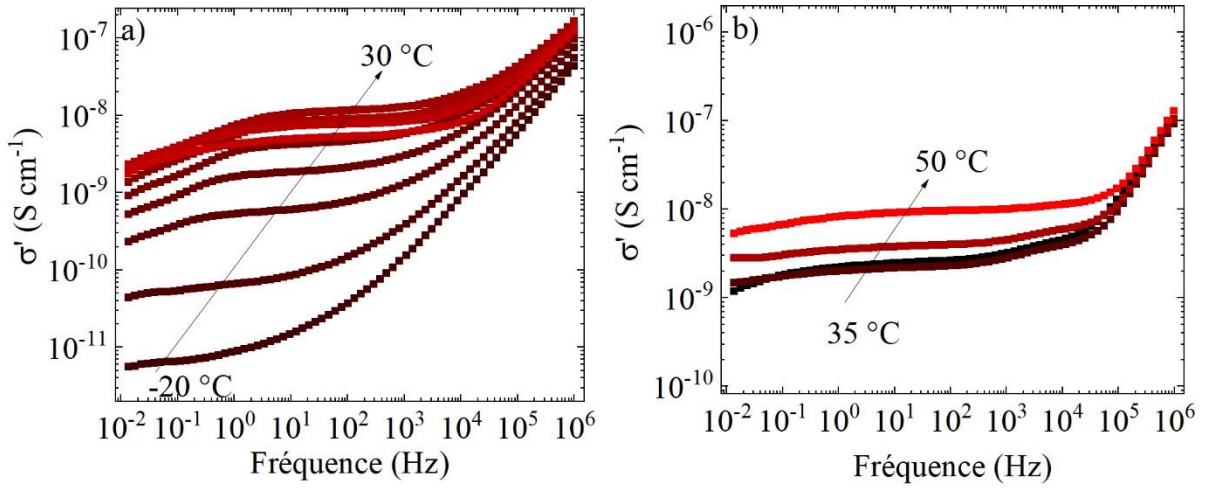


Fig. V.3 Spectres de conductivité isothermes a) entre -20 °C et 30 °C et b) entre 35 °C et 50 °C avec un pas de 5 °C obtenus en SDD pour l'OLDA « bulk ».

Pour des températures supérieures à -20 °C, les spectres de conductivité présentent des plateaux de conduction en courant continu (*dc*) à basse fréquence pour lesquels la conductivité

est indépendante de la fréquence. A des fréquences plus élevées, σ'(ω) suit une loi puissance. Ce comportement de la conductivité par rapport à la fréquence correspond à ce que Jonscher a décrit comme la "réponse diélectrique universelle" des matériaux désordonnés (non cristallins) [197]. A basse fréquence, le comportement résistif traduit une conductivité sur « l'épaisseur » de l'échantillon. Au contraire, la loi de puissance à haute fréquence est révélatrice d'un comportement capacitif qui traduit l'incapacité des porteurs (ions, électrons) à suivre le champ électrique appliqué [198, 199]. A partir de -5 °C, une deuxième diminution de la conductivité peut être observée à basse fréquence, au-delà du plateau de conductivité *dc*. Ceci peut traduire des phénomènes de polarisation aux électrodes mais cela reste peu discuté dans le cas d'une électrode interdigitée. Enfin, à partir de 30 °C, l'allure et l'activation en température des courbes sont modifiées, ce qui correspondrait au passage à l'état liquide de l'OLDA « bulk ». Les valeurs de conductivité *dc* ont été extraites sur les plateaux et représentées sur un diagramme d'Arrhenius (Fig. **V.4**).

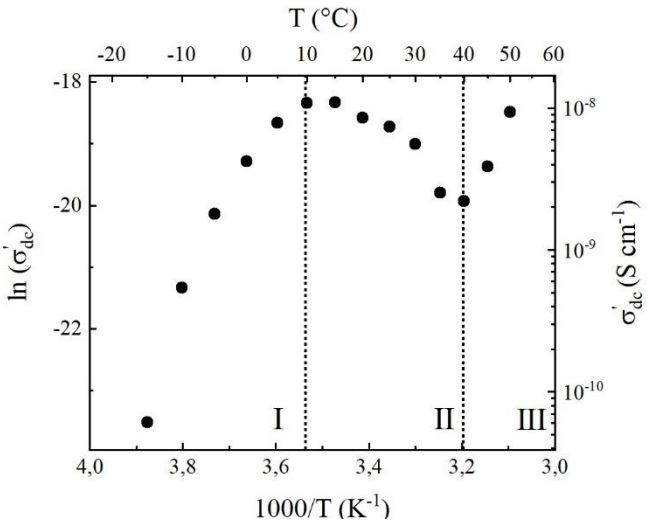


Fig. V.4 Diagramme d'Arrhenius des valeurs de σ_{dc} de l'OLDA « bulk » obtenues à partir des mesures SDD.

Les points décrivent une courbe qui peut être décomposée en trois domaines. Tout d'abord, dans le domaine I (entre -15 °C et 10 °C), une augmentation de la conductivité *dc* de deux décades est observée. Dans le domaine II (entre 10 °C et 40 °C), la conductivité diminue de 1.10^{-8} à 2.10^{-9} S.cm^{-1}, ce qui s'explique par le passage progressif à l'état liquide de l'OLDA. Dans le domaine III (entre 40 °C et 50 °C), l'augmentation constatée de la conductivité avec la température correspond à celle de l'état liquide (des températures supérieures n'ont pas été explorées pour éviter tout phénomène d'évaporation dans la cellule de mesure). L'activation en température de la conductivité est difficile à exploiter car le passage à l'état liquide de l'OLDA est progressif sur une large gamme de température (un état pâteux a été constaté visuellement

à température ambiante). Des analyses complémentaires par analyse calorimétrique différentielle ne permettent pas de mettre en évidence de transition vitreuse ou de fusion en chauffe, dans cette gamme de température, et montrent plutôt un changement d'état progressif entre 0 et 40°C.

En résumé, aucune relaxation diélectrique de l'OLDA « bulk » n'est mise en évidence. Il est possible que d'autres modes de relaxation de l'OLDA « bulk » à l'état liquide apparaissent pour des gammes de fréquence plus élevées comme il a été remarqué pour des molécules organiques à l'état liquide étudiés par SDD [200] ou par simulations de dynamique moléculaire [201] ou alors pour des solutions électrolytiques étudiées par SDD [202-204]. Les analyses SDD nous ont cependant permis d'identifier, pour des températures supérieures à 20 °C qui correspondent aux températures considérées en SIE, un comportement résistif de l'OLDA « bulk » dans une gamme large de fréquence (10^{-2}-10^4 Hz) et un comportement capacitif seulement pour des fréquences supérieures à 10^4 Hz. Dans la suite du chapitre, la réponse diélectrique obtenue en SDD sera utilisée comme « référence » pour analyser la réponse de l'OLDA sur les diagrammes de SIE des systèmes électrochimiques acier / OLDA / électrolyte et or / OLDA / électrolyte. La comparaison est toutefois limitée par le fait que les analyses SDD sont menées à l'état « bulk » alors que la SIE permet de sonder l'OLDA adsorbée.

2. Analyse de la réponse de l'OLDA en SIE

2.1. Influence de la résistance d'électrolyte

La Fig. **V.5** présente les diagrammes d'impédance du système OLDA / acier obtenus à 25 °C / milieu désaéré / $pH_{25°C}$ = 11 / 26 mg.kg^{-1} DEHA et après 80 min d'immersion. Entre 10^5 et 10^4 Hz, un artefact de mesure est observé en raison de la faible conductivité du milieu d'étude et également à cause de l'impédance de l'électrode de référence [152, 205]. Entre 10^4 et 10^2 Hz, la phase présente un épaulement que l'on considère comme la constante de temps associée à la présence d'OLDA sur la surface d'acier ; l'angle de phase ne dépasse pas -10 ° et la contribution de la résistance d'électrolyte (R_e) masque et/ou perturbe la réponse à haute fréquence [76]. Les diagrammes d'impédance ont donc été corrigés de la chute ohmique afin de mettre en exergue la réponse de l'OLDA. Néanmoins, la détermination précise de la valeur de R_e est délicate [206]. Ainsi, quatre valeurs de R_e ont été considérées : une valeur de R_e extrapolée à 10^4 Hz sur l'axe des réels du diagramme de Nyquist (1540 Ω.cm^2) [76], une valeur inférieure (1510 Ω.cm^2) et deux valeurs supérieures (1565 Ω.cm^2 et 1600 Ω.cm^2) à celle extrapolée. Les diagrammes corrigés à l'aide des relations **V.1** et **V.2** sont montrés sur la Fig. **V.5**.

$$Z_{corrigé}(\omega) = \sqrt{(Z'(\omega) - R_e)^2 + \left(Z''(\omega)\right)^2} \quad \textbf{V.1} \qquad \varphi_{corrigé}(\omega) = \tan^{-1}\left(\frac{Z''(\omega)}{Z'(\omega) - R_e}\right) \quad \textbf{V.2}$$

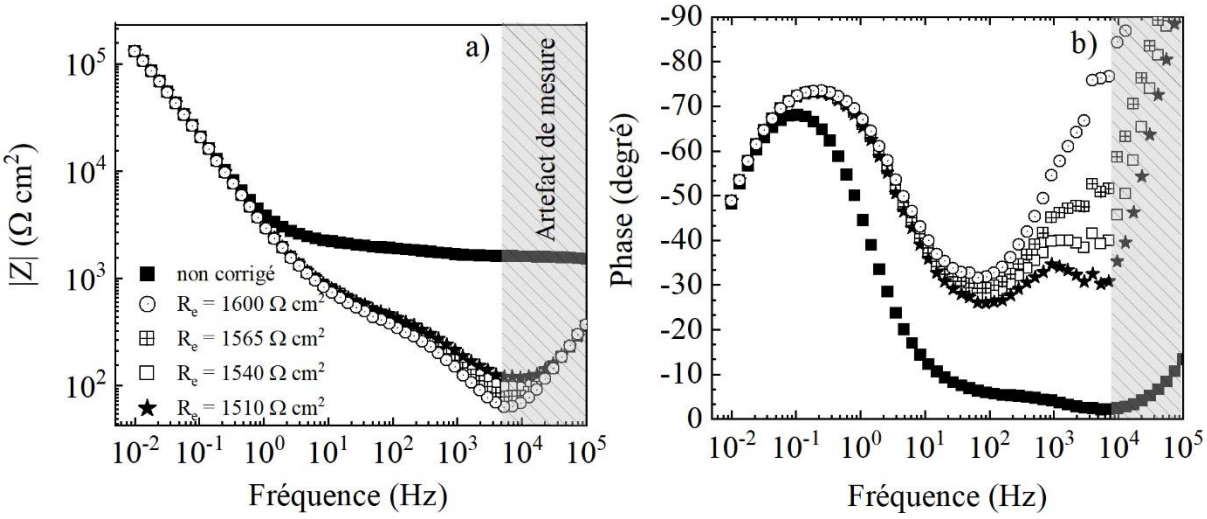


Fig. V.5 Diagramme d'impédance a) module et b) phase corrigé et non corrigé de R_e obtenu après 80 min d'immersion à 25 °C pour le système OLDA/acier en milieu désaéré / 100 mg.kg^{-1} d'OLDA / $pH_{25°C}$ = 11 / 26 mg.kg^{-1} DEHA.

Suite à la correction de R_e, on note que les valeurs du module diminuent entre 1 et 10^4 Hz et qu'un épaulement traduisant un comportement résistif apparaît entre 10^1 et 10^3 Hz. Quelle que soit la valeur de R_e considérée, le module à haute fréquence ne tend pas vers zéro (en échelle linéaire) ce qui suggère que la correction de R_e n'est pas complète. Pour des valeurs inférieures à 1540 Ω.cm^2, R_e est sous-estimée. Pour R_e = 1540 Ω.cm^2, un palier à – 40 ° entre 10^4 et 10^3 Hz apparaît sur le diagramme de l'angle de phase et pourrait être attribuable à un comportement CPE en accord avec la littérature [76]. La valeur de ce plateau est cependant très sensible à la correction de R_e. Pour des valeurs de R_e supérieures, notamment pour R_e = 1600 Ω.cm^2, l'angle de phase augmente mais un comportement CPE n'est pas mis en évidence dans la gamme de fréquence exploitable. Le module tend vers des valeurs inférieures à 10^2 Ω.cm^2 ce qui peut suggérer une meilleure correction de R_e. Pour la suite, la valeur de R_e choisie est de 1600 Ω.cm^2 pour le système OLDA / acier.

Une étude complémentaire a été menée pour un système OLDA / or afin de s'affranchir des phénomènes de corrosion et ainsi amplifier la contribution de l'OLDA adsorbée sur la réponse en SIE. Les spectres d'impédance ont été obtenus à 25 °C et après 80 min d'immersion dans une solution de 100 mg.kg^{-1} d'OLDA en milieu aéré sans DEHA. Une concentration importante de NaCl (0,1 M) a été utilisée pour ces essais afin d'augmenter la conductivité de la solution et faciliter ainsi la détermination de R_e. Les spectres d'impédance en coordonnées de Bode non corrigés et corrigés de R_e sont montrés sur la Fig. **V.6**.

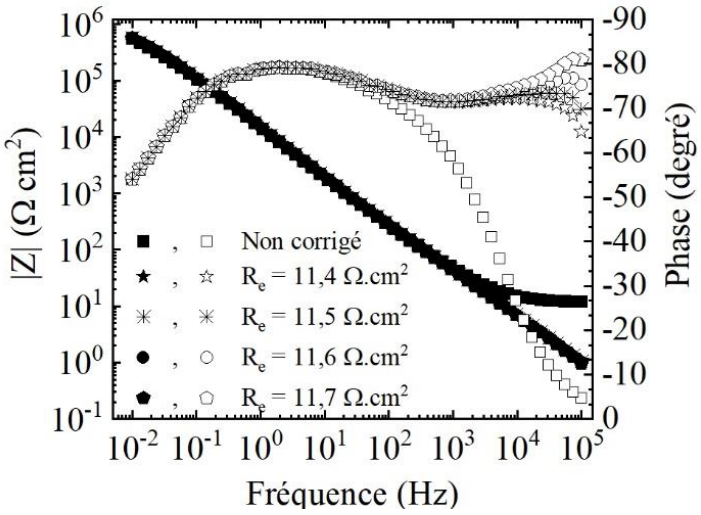


Fig. V.6 Diagramme d'impédance corrigé et non corrigé de R_e obtenu au potentiel libre de l'électrode d'or après 80 min d'immersion et à 25 °C pour le système OLDA / or en milieu aéré / 100 mg.kg^{-1} OLDA / $pH_{25°C}$ = 11 / sans DEHA / 0,1 M NaCl ; module (symboles pleins) et phase (symboles vides)

Une constante de temps entre 10^2 et 10^{-2} Hz est mise en évidence et peut être attribuée aux phénomènes se produisant à l'interface métal / électrolyte. La présence de l'OLDA se manifeste à haute fréquence (10^2 – 10^5 Hz). Plusieurs valeurs de R_e ont été testées et la valeur la plus correcte serait autour de 11,5 Ω.cm^2 pour laquelle l'angle de phase forme un palier CPE entre 10^4 et 10^5 Hz environ avec un angle de phase à environ -75 °.

La correction de R_e permet de mettre en évidence un comportement résistif entre 10^1 et 10^3 Hz et un comportement CPE à partir de 10^3 Hz pour les deux systèmes étudiés. Le comportement CPE de l'OLDA adsorbée en SIE semble se manifester dans la même gamme de fréquence que le comportement capacitif de l'OLDA « bulk » à l'état liquide sondé par SDD. En raison de la présence de l'artefact de mesure, la gamme de fréquences utilisée pour la suite de l'analyse des résultats pour le système OLDA / acier est bornée à 5 kHz. La partie suivante se propose de recourir au formalisme de la capacité complexe pour exacerber les contributions capacitives du système électrochimique.

2.2. Formalisme de capacité complexe

Les spectres d'impédance au cours du temps d'immersion (2-100 min d'immersion) pour les systèmes OLDA / acier et OLDA / or ont été transformés en capacité complexe à l'aide de la relation **I.13**. Les Fig. **V.7a** et Fig. **V.7b** présentent les spectres de la partie réelle (C'(ω)) et imaginaire (C''(ω)) de la capacité complexe corrigés de R_e pour le système OLDA / acier et OLDA / or, respectivement.

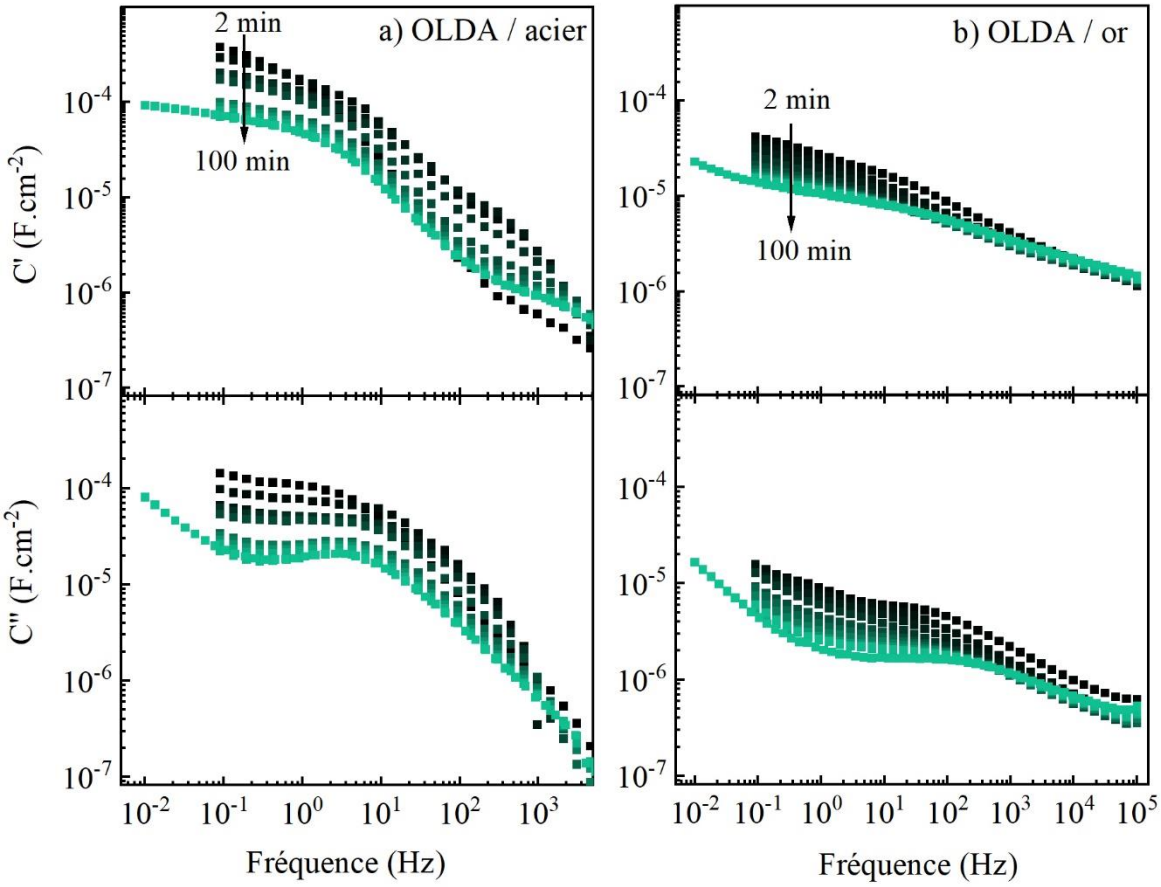


Fig. V.7 Diagrammes d'impédance en capacité complexe obtenus entre 2 et 100 min d'immersion à 25 °C pour le système a) OLDA / acier pour R_e = 1600 Ω.cm^2 et b) système OLDA / or pour R_e =11,5 Ω.cm^2.

Après 100 min d'immersion, pour le système OLDA / acier, on note sur C'(ω), un saut de capacité avec la présence de deux pseudo-paliers entre 10^{-1} et 1 Hz et entre environ 300 Hz et 5 kHz environ. Pour le système OLDA / or, le C'(ω) présente également un saut de capacité avec l'augmentation de la fréquence avec la présence de pseudo-paliers entre 10^{-1} et 1 Hz et entre 10 kHz et 60 kHz. Le comportement capacitif à basse fréquence est associé aux phénomènes se produisant à l'interface métal / électrolyte alors que celui à plus haute fréquence, discuté dans ce chapitre est classiquement associé à l'OLDA. Dans les deux cas, ce saut de capacité s'accompagne d'un pic sur la partie imaginaire de la capacité complexe qui rend compte du comportement résistif de l'OLDA. De tels diagrammes peuvent être ajustés mathématiquement par une équation de Cole-Cole mais cela ne représente pas une relaxation dipolaire due à une mobilité moléculaire de l'OLDA adsorbée comme cela est observé pour des polymères immergés et étudiés par SIE [207], par exemple.

Les valeurs de capacité réelle et imaginaire diminuent entre 2 et 100 min d'immersion sur toute la gamme fréquentielle étudiée pour les deux systèmes. Afin de mieux visualiser la

variation de la capacité réelle au cours du temps d'immersion en fonction de la fréquence, la Fig. **V.8** montre C'(ω) entre 2 et 100 min d'immersion à 1 kHz, 300 Hz et 20 Hz correspondant aux domaines capacitif et résistif associés à la présence d'OLDA sur la surface du métal.

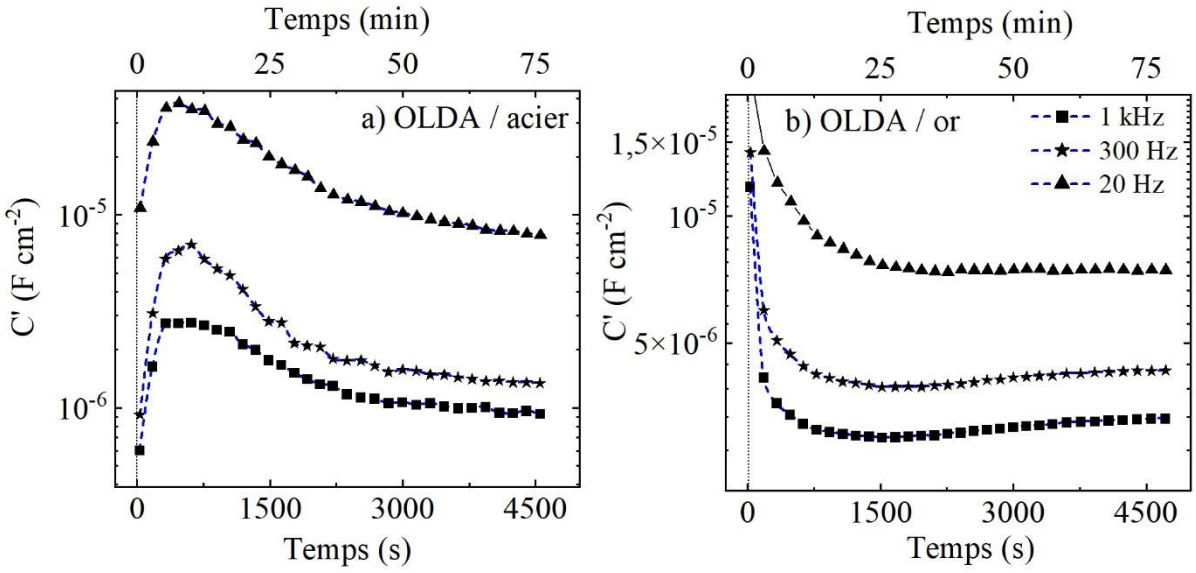


Fig. V.8 Variations de la capacité réelle (C'(ω)) en fonction du temps d'immersion à 25 °C pour différentes fréquences pour le système a) OLDA / acier et b) OLDA / or.

Il est important de noter ici que les variations de C'(ω) au cours du temps sont les mêmes entre 1 kHz et 20 Hz, indépendamment du caractère résistif ou capacitif de la réponse du système. Les données à plus haute fréquence sont impactées par l'artefact de mesure qui limite l'analyse des diagrammes. La fréquence de 300 Hz est donc un bon compromis pour suivre l'adsorption de l'OLDA au cours du temps d'immersion. La capacité pour le système OLDA / or diminue jusqu'à sa stabilisation à partir d'environ 900 s confirmant ainsi l'adsorption rapide de l'OLDA sur l'or comme montré par les résultats PM-IRRAS dans les chapitres précédents. La diminution de la capacité au cours du temps pour les deux systèmes traduirait le remplacement progressif des ions et des molécules d'eau présents sur la surface par les molécules d'OLDA. La valeur de la capacité de double couche (C_{dl}) initialement présente à l'interface diminue au cours du temps d'immersion en raison de l'adsorption de l'OLDA [129, 128] jusqu'à atteindre une valeur stable que l'on pourrait attribuée au C_{OLDA}.

2.3. Influence des variations de température

La partie suivante se propose d'activer la réponse du système OLDA / acier par la température afin de dissocier les contributions dont l'activation serait différente. La couche de l'OLDA sur l'acier a été formée à 25 °C pendant 80 min d'immersion dans les conditions

expérimentales mentionnées précédemment. Ensuite, la température a été incrémentée de 10 °C jusqu'à 75 °C et des mesures d'impédance ont été effectuées tous les 10 °C.

2.3.1. Diagrammes d'impédance en fonction de la température

La Fig. **V.9** présente les diagrammes d'impédance corrigés et non corrigés de R_e pour le système OLDA / acier obtenus entre 25 °C et 75 °C.

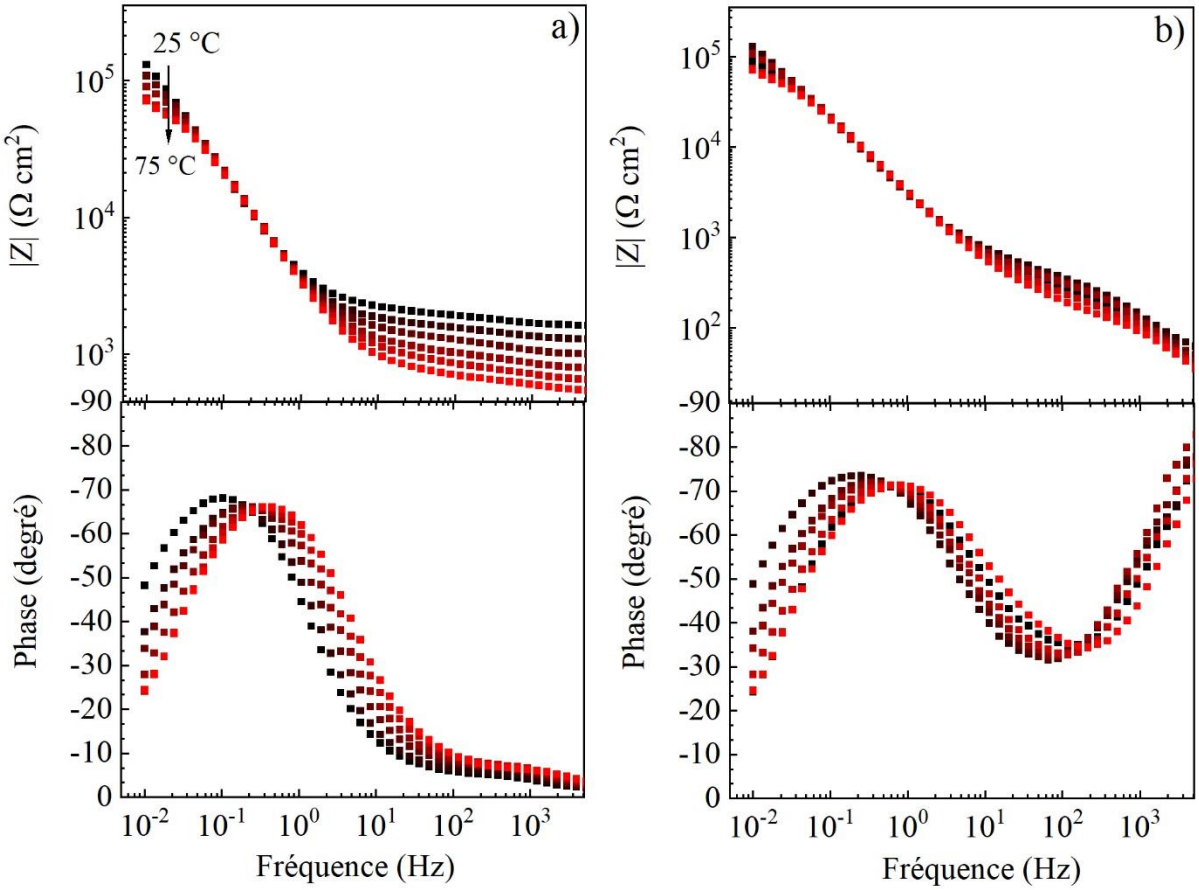


Fig. V.9 Diagrammes d'impédance a) non corrigés et b) corrigés de R_e obtenus lors des paliers de température entre 25 et 75 °C pour le système OLDA / acier.

En ce qui concerne les diagrammes non corrigés, le module entre 5 kHz et 10 Hz diminue de 2000 à 500 Ω.cm^2 environ lorsque la température augmente en raison de l'augmentation de la conductivité de la solution avec la température. Entre 1 et 10^{-1} Hz, le module présente une évolution quasi linéaire avec la diminution de la fréquence et les spectres se superposent pour toutes les températures étudiées. A basse fréquence (10^{-1}–10^{-2} Hz), le module diminue de 130 kΩ.cm^2 à 72 kΩ.cm^2 lorsque la température augmente. Sur les diagrammes de l'angle de phase, la constante de temps attribuée aux phénomènes se produisant à l'interface métal / électrolyte se décale vers les hautes fréquences lorsque la température augmente. La correction de R_e, dont les valeurs pour chaque température sont données dans le Tableau **V.2**, fait apparaître

sur le module un épaulement entre 10^1 et 5 kHz qui diminue en valeur lorsque la température augmente. En ce qui concerne l'angle de phase, un plateau correspondant à un comportement CPE n'est pas mis en évidence dans la gamme de fréquence exploitable mais les valeurs de l'angle de phase à haute fréquence traduisent un comportement capacitif du système.

La partie suivante se propose d'analyser premièrement les variations de la partie haute fréquence en fonction de la température à l'aide du formalisme de capacité complexe. Puis, la partie basse fréquence en fonction de la température sera discutée après estimation de la valeur de C_{dl} pour chaque température.

2.3.2. Partie haute fréquence : capacité complexe

Les spectres en capacité complexe du système OLDA / acier en fonction de la température sont montrés sur la Fig. **V.10**.

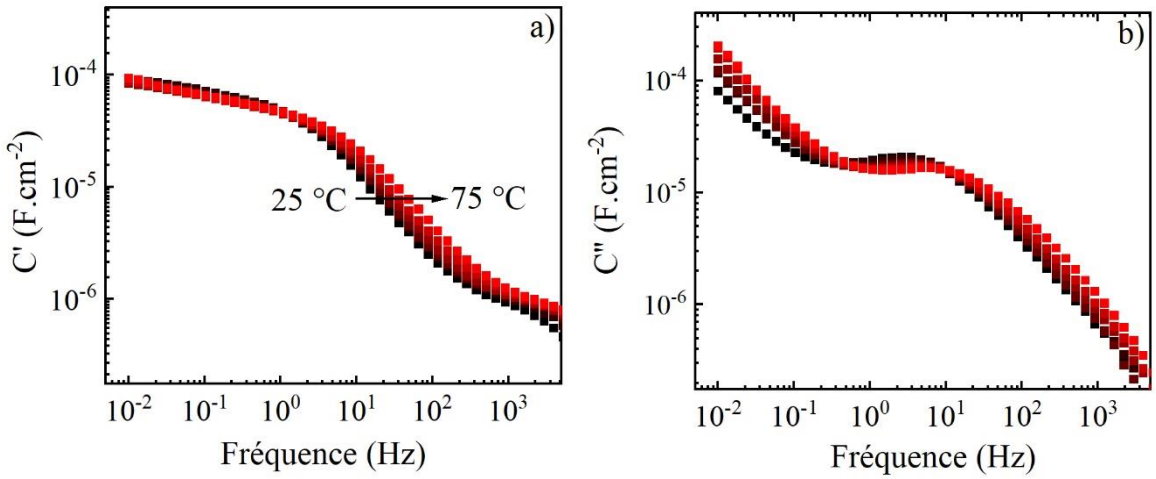


Fig. V.10 Diagrammes d'impédance en capacité complexe corrigés de R_e a) C'(ω) et b) C''(ω) obtenus lors des paliers de température entre 25 et 75 °C.

De 5 kHz à 1 Hz, C'(ω) se déplace légèrement vers les plus hautes fréquences et augmente avec l'augmentation de la température. Considérant ce décalage en fréquence, la valeur de C'(ω) en fonction de la température a été extraite à 1 kHz, sur le pseudo-palier capacitif et est représentée en fonction de l'inverse de la température (diagramme d'Arrhenius) sur la Fig. **V.11**. Lorsque la température augmente, les valeurs de C'(ω) extraites à 1 kHz augmentent avec la température. L'hypothèse d'une désorption éventuelle peut être exclue. Comme discuté dans le Chapitre **IV** à travers les résultats SIE et PM-IRRAS, la barrière de l'OLDA pour ces conditions expérimentales est indépendante de la température et l'épaisseur de la couche est entre 1,8 et 1,5 nm. L'augmentation de C'(ω) à haute fréquence traduit donc une activation

thermique de la réponse capacitive associée à la présence d'OLDA adsorbée sur l'acier. L'énergie d'activation (E_a) est calculée à l'aide la formule **V.3.**

$$C'(T) = C'_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} \qquad \textbf{V.3}$$

avec C'(T) la capacité extraite à isofréquence en F.cm^{-2}, C'_0 (F.cm^{-2}) le facteur pré-exponentiel, R (8,314 J.mol^{-1}K^{-1}) la constante des gaz parfaits et T (K) la température.

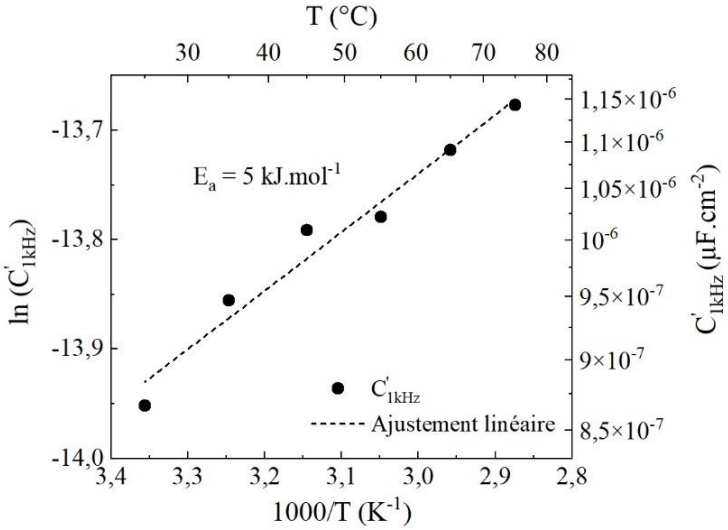


Fig. V.11 Diagramme d'Arrhenius de C'(ω) extraite à 1 kHz.

La valeur de l'énergie d'activation obtenue est de 5 kJ.mol^{-1} et sera comparée dans la partie suivante avec l'activation thermique de C_{dl}.

2.3.3. Partie basse fréquence : capacité de double couche

Entre 1 et 10^{-1} Hz, les valeurs de C'(ω) se placent sur un pseudo-palier qui reste quasiment invariant (≈ 64 µF.cm^{-2}) avec l'augmentation de la température (Fig. **V.10**). En se basant sur l'hypothèse d'une distribution 2D des constantes de temps, la valeur de C_{dl} peut être estimée à l'aide de la relation de Brug *et al*. [121].

A basse fréquence (10^{-2} – 10^{2} Hz), les différents paramètres associés à la constante de temps peuvent être extraits graphiquement ou à l'aide d'un circuit électrique équivalent (CEE) (R_{tc}//CPE_{dl}) sur les diagrammes en coordonnées de Bode. Tout d'abord, les paramètres du CPE (Q_{dl} et α_{dl}) ont été déterminés graphiquement entre 10 et 10^{-1} Hz selon la méthodologie décrite par Orazem *et al*. [112]. Le tracé de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la fréquence (Fig. **V.12a**) permet de déterminer α_{dl} = 0,85. La valeur de Q_{dl} = 71 µF.cm^{-2}s$^{(\alpha-1)}$ est évaluée, connaissant la valeur de α_{dl}, à partir de l'asymptote horizontale (Fig. **V.12b**). La même analyse a été effectuée pour chaque spectre en fonction de la température. La constante de temps à basse fréquence a également été ajustée par le circuit (R_{tc}//CPE_{dl}) et les différents paramètres

ont été extraits. Le Tableau **V.2** récapitule toutes les valeurs de R_e, R_{tc}, Q_{dl} et α_{dl} déterminées par l'ajustement et les valeurs de R_e, Q_{dl} et α_{dl} déterminées graphiquement en fonction de la température. Q_{dl} est quasiment constante en fonction de la température et les valeurs sont comparables entre les deux méthodes ainsi qu'aux valeurs de C'(ω) entre 1 et 10^{-1} Hz.

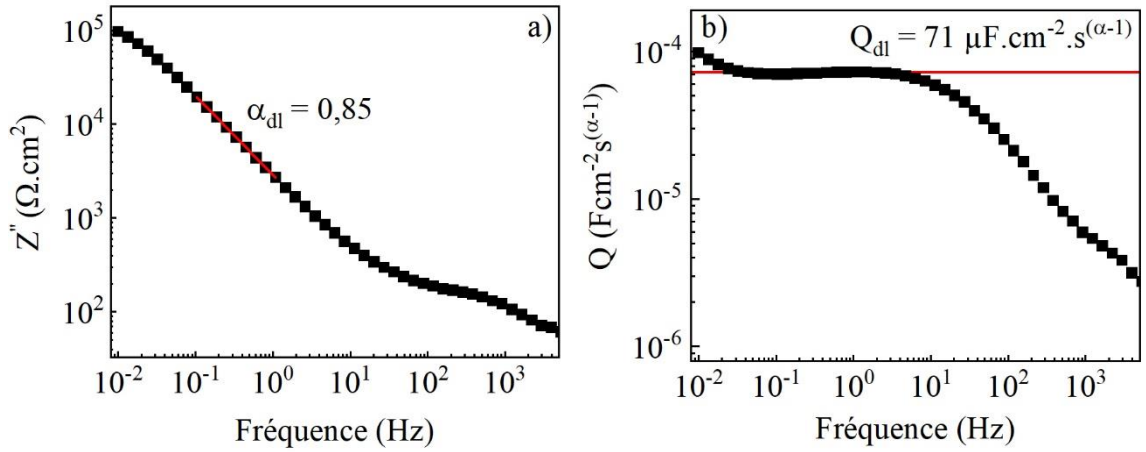


Fig. V.12 a) Représentation du logarithme de la partie imaginaire de l'impédance non corrigée de R_e en fonction du logarithme de la fréquence. b) Représentation de Q_{dl} en fonction de la fréquence pour α_{dl} = 0,85. Les données d'impédance correspondent au spectre obtenu à 25 °C après 80 min d'immersion (Fig. **V.4**).

Tableau V.2 Valeurs de R_e, R_{tc}, Q_{dl} et α_{dl} en fonction de la température déterminées graphiquement et par l'ajustement avec un circuit (R_{tc}//CPE_{dl}).

T (°C)	R_e (Ω.cm²)		Q_{dl} (µF.cm^{-2}s$^{(\alpha-1)}$)		α_{dl}		R_{tc} (kΩ.cm²)
	Graphique	CEE	Graphique	CEE	Graphique	CEE	CEE
25	1600	2098	71	69	0,85	0,86	311
35	1275	1699	73	71	0,82	0,85	197
45	995	1334	68	64	0,82	0,84	176
55	780	991	70	63	0,81	0,83	132
65	640	722	70	62	0,80	0,81	98
75	530	593	73	64	0,78	0,82	90

L'énergie d'activation de C_{dl} a été calculée avec les valeurs obtenues soit par la méthode graphique soit par l'ajustement (R_{tc}//CPE_{dl}). La Fig. **V.13** présente la variation de la valeur de C_{dl} graphique en fonction de l'inverse de la température. On note que lorsque la température augmente, la valeur de C_{dl} diminue. La formule de Brug *et al*. [121] considère, pour le calcul de la valeur de C_{dl}, en plus de Q_{dl} et α_{dl} qui ne varient pas avec la température, R_e et R_{tc} avec R_e reflétant la conductivité de la solution électrolytique. Ces deux derniers paramètres sont activés thermiquement et diminuent lorsque la température augmente ce qui explique la diminution de

la valeur de C_{dl} avec l'augmentation de la température. L'énergie d'activation est de E_a = 10 kJ.mol^{-1} pour la méthode graphique et de E_a = 11 kJ.mol^{-1} pour la méthode (R_{tc}//CPE_{dl}) (données non montrées ici). Pour comparaison, la conductivité de la solution électrolytique en fonction de la température a été mesurée à l'aide d'un conductimètre. L'énergie d'activation calculée (données non montrées ici) est de 10 kJ.mol^{-1}. Les énergies d'activation calculées pour la C_{dl} correspondraient à l'énergie d'activation de l'électrolyte et seraient liées à la mobilité des ions à l'interface.

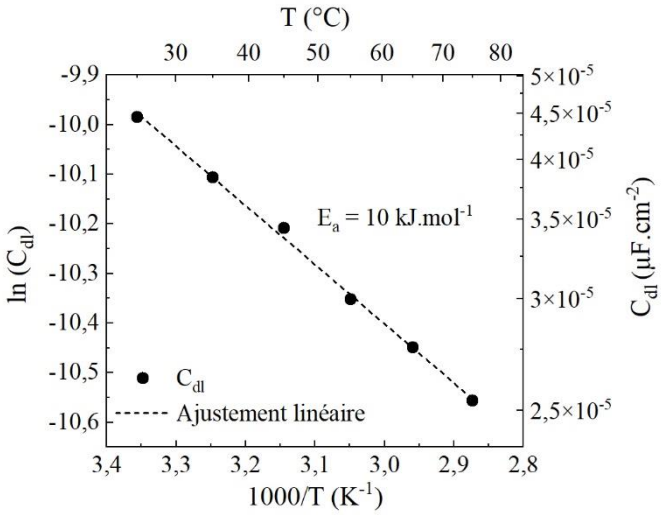


Fig. V.13 Diagramme d'Arrhenius de C_{dl} calculée à partir de la relation de Brug *et al*. [121].

La variation avec la température de la capacité de double couche calculée par la relation de Brug *et al*. [121] est différente de celle de la réponse capacitive à haute fréquence associée à l'OLDA. Son énergie d'activation est également différente. Ceci confirme que l'OLDA présente bien une contribution capacitive dans la partie haute fréquence de la réponse du système acier / OLDA / électrolyte en SIE. Son activation en température correspondrait au même comportement que celui observé en SDD, la capacité augmentant classiquement avec la température à cause de l'augmentation de la mobilité de l'OLDA et des porteurs de charges éventuellement associés. De plus, la valeur de C_{dl} calculée avec la formule de Brug *et al*. [121] en absence et en présence d'OLDA à 25 °C conduit à des valeurs de 53 µF.cm^{-2} et 46 µF.cm^{-2}, respectivement. Ceci traduit le fait que la présence d'OLDA permet de diminuer la surface active en accord avec les courbes de polarisation discutées dans le Chapitre **IV** mais les valeurs calculées indiquent que le taux de recouvrement est non total. Considérant la coexistence des molécules d'OLDA et des ions de la solution à l'interface, il est probable que la réponse en capacité à haute fréquence discutée dans la partie **V.2.2**, reflète la capacité de l'OLDA, mais qu'elle contienne aussi des contributions de la double couche [208]. Cette idée est également supportée par les variations de la capacité haute fréquence au cours de l'adsorption (Fig. **V.8**) qui ont été

attribuées à une modification de la double couche par la présence des molécules d'OLDA adsorbée. De plus, un comportement CPE à haute fréquence n'est pas clairement identifié dans ces conditions, ou alors avec des valeurs d'angle de phase très faibles pour un comportement capacitif (- 40 ° sur la Fig. **V.5**). Ceci peut venir d'une trop faible quantité d'OLDA adsorbée ou résulter d'une réponse intermédiaire/mixte entre celle de la double couche et celle d'une couche d'OLDA.

Les défauts *gauches* des chaînes alkyles sont favorables à la présence de défauts structuraux qui permettent l'électrolyte d'atteindre l'interface. L'augmentation de la température peut également favoriser l'augmentation des défauts *gauches* conformationnels [209] et diminuer encore plus l'organisation de l'OLDA en monocouche. Ceci expliquerait le fait que les ions dans la double couche sont activés thermiquement avec la même énergie d'activation que la solution électrolytique et en accord avec la littérature [102].

Il est donc difficile de considérer une représentation du système dans laquelle la surface du métal serait, par endroits, nue et qu'ailleurs l'OLDA formerait un film monocouche présentant la capacité de l'OLDA. La réponse capacitive de l'interface semble plutôt être la somme de :

- la réponse de la double couche sur la surface non protégée (recouvrement incomplet) (C_{dl})
- la réponse de la double couche modifiée par l'adsorption des molécules d'OLDA (C_{dl} *modifiée*)
- la réponse d'une monocouche d'OLDA suffisamment structurée pour présenter une capacité (C_{OLDA}).

Une représentation schématique de l'interface pour ces conditions expérimentales est montrée sur la Fig. **V.14a**.

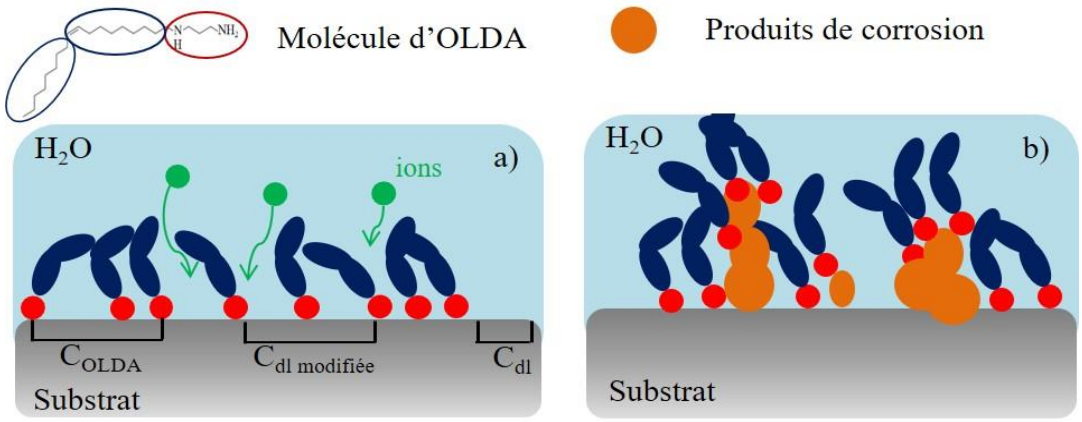


Fig. V.14 Représentation schématique de l'interface a) en absence et b) en présence de produits de corrosion. Le schéma a) est adapté de [210] et [211].

Le calcul de l'épaisseur de la couche d'OLDA par le modèle d'un condensateur idéal de Helmholtz à partir de la valeur de la capacité mesurée en SIE à haute fréquence ne semble donc pas adapté de par la multiplicité des contributions capacitives dans ce domaine de fréquences.

La réponse de l'OLDA à haute fréquence est plus « marquée » en présence de produits de corrosion tandis que lorsqu'ils sont en quantité limitée, elle se présente comme un épaulement pour le système OLDA / acier. Les produits de corrosion formés au cours du temps d'immersion augmenteraient les sites pour l'adsorption et donc la quantité d'OLDA sur la surface (Chapitre **III** et **IV**). Les valeurs de C_{dl} calculées avec la formule de Brug *et al*. [121] en absence (60 µF.cm^{-2}) et en présence (1,5 µF.cm^{-2}) d'OLDA à 25 °C confirment une quantité plus importante de molécules en présence de produits de corrosion comparativement aux valeurs de C_{dl} discutées précédemment. Les couches mixtes OLDA / produits de corrosion formées (Fig. **V.14b**) exacerbent la contribution de l'OLDA à haute fréquence en accord avec les travaux de Moran [18]. Cependant, il est délicat de conclure sur la contribution de chacun sur la réponse à haute fréquence en SIE par manque d'informations sur leur ratio et sur d'éventuelles interactions chimiques et/ou diélectriques.

3. Conclusions

Pour les systèmes OLDA / acier et OLDA / or, deux constantes de temps sont observées sur les diagrammes de Bode, chacune présentant un comportement CPE. A haute fréquence, le comportement CPE de l'OLDA adsorbée se manifeste après 10^3 Hz et est impacté par l'artefact de mesure causé par la faible conductivité de la solution pour le système OLDA / acier qui limite l'analyse de données dans ce domaine de fréquences. Le comportement CPE de l'OLDA adsorbée en SIE semble se manifester dans la même gamme de fréquences que le comportement capacitif de l'OLDA « bulk » à l'état liquide sondé par SDD, à savoir entre 10^4 et 10^5 Hz.

Le formalisme de capacité complexe permet de mettre en exergue le comportement capacitif de l'OLDA adsorbée par la présence d'un pseudo-palier en C'(ω) entre environ 300 Hz et 5 kHz. Aucune relaxation dipolaire n'est mise en évidence dans les gammes de fréquences et de température étudiées que ce soit en SIE ou en SDD.

Lors les variations de température (25-75 °C) de l'OLDA adsorbée sur l'acier, les spectres obtenus en SIE ont été analysés par le biais de l'énergie d'activation de C'(ω) à haute fréquence et de C_{dl} calculée par la formule de Brug *et al*. [121] à basse fréquence. Les valeurs d'énergie d'activation obtenues suggèrent d'une part, l'activation thermique de la réponse capacitive associée à l'OLDA adsorbée (5 kJ.mol^{-1}) et d'autre part la mobilité des ions de la solution à l'interface (10 kJ.mol^{-1}). Ces résultats indiquent la coexistence des molécules d'OLDA et des ions à l'interface et en conséquence une non continuité de la couche d'OLDA sur la surface d'acier.

Enfin, la réponse de l'OLDA en SIE est plus « marquée » en présence des produits de corrosion que lorsqu'ils sont en quantité limitée. Ainsi, l'augmentation de la quantité de l'OLDA en raison des produits de corrosion et/ou la formation des couches mixtes OLDA / produits de corrosion exacerbent la contribution de l'OLDA à haute fréquence.

Conclusions générales et perspectives

Cette thèse a été abordée avec les objectifs de suivre *in situ* la cinétique d'adsorption de l'OLDA sur une surface en acier au carbone pour différentes conditions physico-chimiques et d'étudier la structure de la barrière organique en termes d'épaisseur et d'organisation de molécules sur la surface. De manière plus générale, cette thèse vise également à explorer les potentialités de la SIE pour l'analyse en immersion et en continu des AF dans les installations industrielles.

L'utilisation de la SIE ainsi que des techniques d'analyse de surface comme les spectroscopies Raman et PM-IRRAS ont permis de caractériser la barrière de l'OLDA en termes de suivis cinétiques d'adsorption et d'épaisseur. Les suivis cinétiques à 25 °C et 50 °C, avec et sans OLDA (100 $mg.kg^{-1}$) pour une solution aérée de NaCl (200 $mg.kg^{-1}$) et pour un $pH_{25°C}$ non ajusté (≈ 7) ont montré que l'adsorption de l'OLDA et les processus de corrosion se produisent simultanément sur la surface de l'acier au carbone. Après 2 min d'immersion, l'efficacité inhibitrice est de 50 %, ce qui indique une adsorption rapide de l'OLDA sur la surface de l'acier. Les analyses par spectroscopie Raman ont révélé que l'OLDA s'adsorbe de manière hétérogène sur la surface de l'acier au carbone et s'accumule préférentiellement sur les produits de corrosion (principalement γ-FeOOH). Les analyses PM-IRRAS ont permis d'estimer l'épaisseur de l'OLDA adsorbée en fonction du temps d'immersion et de la température. Les épaisseurs estimées sont supérieures à la monocouche d'OLDA ce qui a été attribué à la présence des produits de corrosion. Les molécules d'OLDA et les produits de corrosion formeraient ainsi des couches mixtes (OLDA / produits de corrosion).

La méthodologie mise en place par SIE a permis d'étudier l'influence du milieu corrosif sur la cinétique d'adsorption et les mécanismes d'inhibition de l'OLDA dans des conditions physico-chimiques permettant de mieux appréhender son utilisation dans les réseaux industriels. Dans un premier temps, les suivis cinétiques de l'adsorption de l'OLDA (100 $mg.kg^{-1}$) ont été réalisés à 25 °C et à 50 °C dans une solution aérée de NaCl (200 $mg.kg^{-1}$) à $pH_{25°C}$ = 11 puis dans une solution désaérée, sans NaCl et en présence d'un agent réducteur d'oxygène (DEHA). Que ce soit en milieu aéré ou désaéré, les courbes de polarisation ont montré que l'OLDA se comporte comme un inhibiteur mixte. L'adsorption de l'OLDA diminue la surface active sans modifier les mécanismes de corrosion. Lorsque les processus de corrosion sont limités (milieu désaéré), la cinétique d'adsorption de l'OLDA se stabilise dans les 30 premières min d'immersion et elle est indépendante de la température (25-50 °C). Les analyses

PM-IRRAS ont montré que l'épaisseur de l'OLDA adsorbée en absence de produits de corrosion serait de l'ordre d'une monocouche indépendamment de la température (25-75 °C) et comparable avec les épaisseurs estimées pour un système modèle OLDA / or. La présence des défauts *gauches* suggère que les molécules d'OLDA sont adsorbées de manière désordonnée sur la surface.

Enfin, la réponse de l'OLDA en SIE pour les systèmes OLDA / acier et OLDA / or a été analysée. Le comportement CPE de l'OLDA adsorbée en SIE a été mis en évidence pour des fréquences supérieures à 10^3 Hz. Toutefois, la gamme de hautes fréquences exploitables est limitée en raison d'artefacts expérimentaux pour des milieux peu conducteurs, comme ceux trouvés dans les circuits industriels. Pour l'OLDA « bulk » à l'état liquide sondé par SDD, le comportement capacitif se manifeste après 10^4 Hz. Lorsque les processus de corrosion sont limités, l'augmentation progressive de la température (25-75 °C) permet de mettre en évidence, par le biais des énergies d'activation de la réponse capacitive de l'OLDA à haute fréquence et de la C_{dl} calculée par la relation de Brug *et al*. [121] à basse fréquence, la coexistence à l'interface acier / électrolyte des molécules d'OLDA et des ions de la solution. Ceci suggère un recouvrement non total de la surface par les molécules d'OLDA. Il est donc probable que la réponse en capacité à haute fréquence contienne des contributions provenant de la couche d'OLDA mais aussi de la double couche électrochimique. Cette idée est également supportée par la variation de la capacité réelle à haute fréquence au cours de l'adsorption.

Les travaux réalisés durant cette thèse ont permis de mieux comprendre le comportement de l'OLDA dans une large gamme de conditions physico-chimiques. D'éléments de réponse relatifs à la cinétique d'adsorption, l'épaisseur et le rôle des produits de corrosion ont été apportés par rapport à la littérature existante sur les AF. La caractérisation de la barrière de l'OLDA a été possible par une méthodologie rigoureuse et originale de l'analyse des spectres d'impédance électrochimique obtenus *in situ* au cours du temps d'immersion couplée à des analyses *ex situ* par spectroscopies Raman et PM-IRRAS. La SIE permet de détecter la présence d'OLDA sur les surfaces métalliques à basse fréquence par les variations de la résistance de transfert de charge et à haute fréquence par la présence d'une constante de temps. Cette constante de temps est exacerbée en présence des produits de corrosion et pour une quantité plus importante d'OLDA en surface que pour l'OLDA sous forme de monocouche sur la surface. La complémentarité entre la SIE et le PM-IRRAS permet de lier la réponse en SIE de l'OLDA adsorbée sur l'acier avec sa structure et son épaisseur.

A l'issue de ce travail, plusieurs perspectives peuvent être proposées : en ce qui concerne l'influence des paramètres physico-chimiques et thermodynamique sur la formation de la

barrière, le présent travail a permis de mettre au point une méthodologie de suivis cinétiques d'adsorption et de compléter les données de la littérature liées à l'influence de la température (25-75 °C), de l'oxygène dissous et de la présence des ions chlorures. Il serait pertinent de réaliser des essais pour différentes concentrations d'OLDA afin de se rapprocher de celles employées en industrie. Les conditions hydrodynamiques pourraient être modifiées (changement de la vitesse de rotation de l'électrode de travail) pour étudier leur impact sur la cinétique d'adsorption de l'OLDA et sur la diffusion de l'oxygène dissous.

La méthodologie mise en place dans le présent travail peut également être utilisée pour étudier l'éventuelle désorption de l'OLDA en fonction de différentes conditions physico-chimiques et notamment en absence de molécules en solution. Il serait également intéressant d'étudier la cinétique d'adsorption et de désorption de l'OLDA sur une surface de magnétite (oxyde retrouvé dans les circuits fermés et/ou de chaudières). La cinétique d'adsorption/désorption d'autres formulations basées sur les AF ou des inhibiteurs plus verts et écologiques peut également être étudiée par cette méthodologie.

La caractérisation des amines filmantes en termes de solubilité, de dégradation thermique, d'adsorption/désorption pour les températures extrêmes de fonctionnement (100-320 °C) reste, à ce jour, un enjeu industriel. La méthodologie mise au point ainsi que les éléments de compréhension de la réponse du système acier / OLDA / électrolyte par SIE apportés dans le présent travail couplés avec le développement d'un système de mesure fiable, pourraient permettre la caractérisation des amines filmantes *in situ* et à haute température.

Il serait intéressant d'étudier, d'un point de vue fondamental, les mécanismes d'adsorption de l'OLDA par des techniques d'analyse de surface comme l'XPS (qui présente toutefois le désavantage d'une analyse *ex situ,* nécessitant une mise sous vide poussé) mais aussi par des simulations numériques à l'échelle atomique (DFT). Il serait également pertinent d'étudier le lien entre les mécanismes d'inhibition et la structure de l'OLDA à une échelle moléculaire par microscopie électrochimique à balayage *(ECSTM)* [212] et/ou réflectivité des rayons X, par exemple. Idéalement, la synthèse d'AF présentant des structures chimiques « à façon » permettrait de compléter cette étude et de comprendre les effets locaux de la structure de l'OLDA sur la corrosion pour confirmer ou infirmer les hypothèses faites dans le présent travail, notamment sur l'influence des défauts *gauches*.

Annexes

A.1 Apport de l'OLDA pour la protection contre la corrosion localisée par les ions chlorures

Cette annexe présente l'apport de l'OLDA pour la protection contre la corrosion localisée par les ions chlorures en milieu désaéré. Ainsi, 200 mg.kg^{-1} de NaCl ont été ajoutés à la solution désaérée contenant 26 mg.kg^{-1} de DEHA à $pH_{25°C}$ = 11 et à 50 °C. Les spectres d'impédance avec et sans OLDA enregistrés entre 2 min et 140 min d'immersion sont montrés sur la Fig. **A.1.1**.

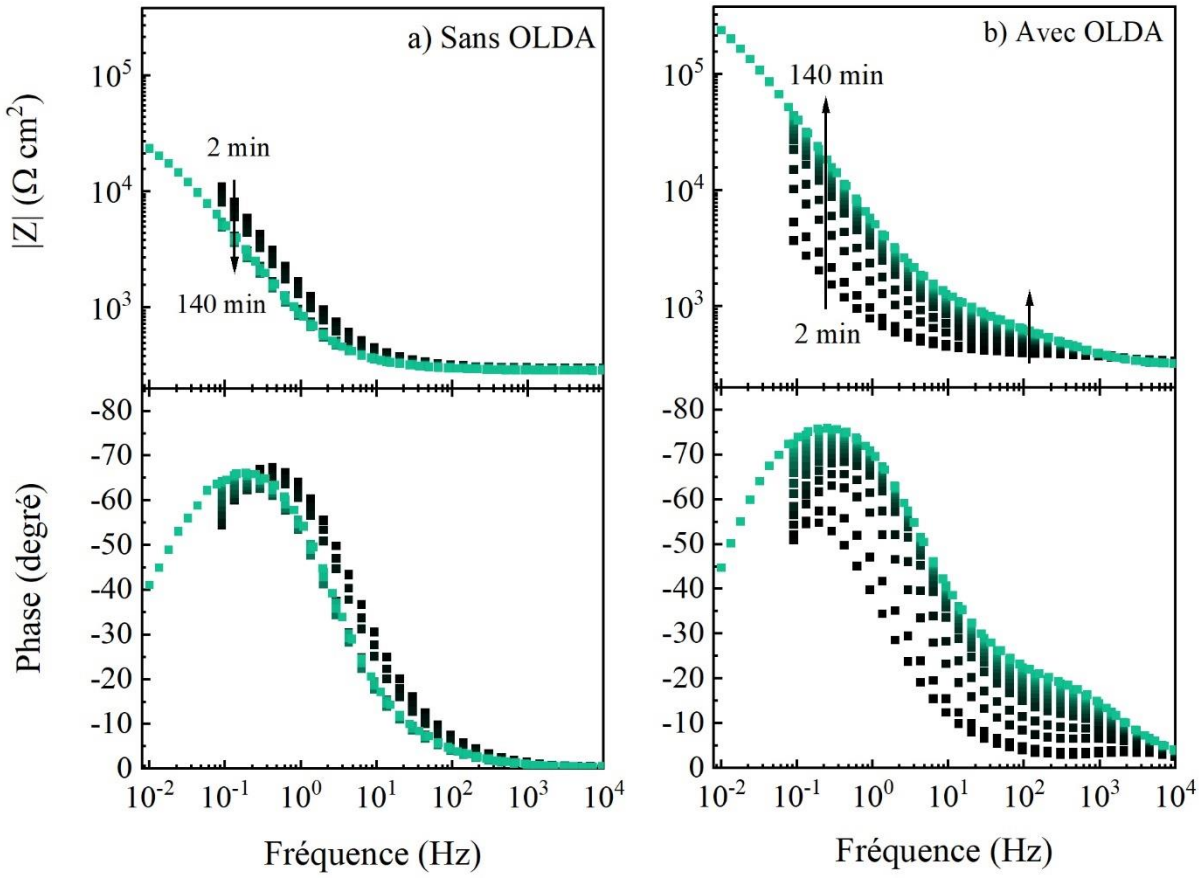


Fig. A.1.1 Diagrammes d'impédance en fonction du temps d'immersion de 2 min à 140 min à 50 °C obtenus dans une solution désaérée, $pH_{25°C}$ = 11, contenant 26 mg.kg^{-1} de DEHA a) 200 mg.kg^{-1} NaCl sans OLDA et b) de 100 mg.kg^{-1} OLDA / 200 mg.kg^{-1} NaCl.

Sans OLDA et en présence des ions chlorures (Fig. **A.1.1a**), les diagrammes d'impédance ne montrent qu'une seule constante de temps entre 10^2 et 10^{-2} Hz attribuée à la R_{tc} et la

capacité interfaciale. Le module et l'angle de phase diminuent au cours de l'immersion suggérant un accroissement de la corrosion. De plus, la valeur du module après 140 min d'immersion plus faible (23 kΩ.cm^2) qu'en absence des ions chlorures (110 kΩ.cm^2), toute autre condition restant inchangée (Fig. **IV.7a** en présence de DEHA) suggère la favorisation de la corrosion pour ces conditions expérimentales. En présence d'OLDA (Fig. **A.1.1b**), deux constantes de temps peuvent être remarquées ; la première à basse fréquence (10^2 -10^{-2} Hz) attribuée à la R_{tc} et la capacité interfaciale et la seconde à haute fréquence (10^4 -10^2 Hz) attribuée à l'OLDA. En comparant les diagrammes d'impédance à 140 min d'immersion avec et sans OLDA, on note l'augmentation significative (un ordre de grandeur environ) de la valeur du module à basse fréquence ce qui indique une diminution de la corrosion en présence de l'inhibiteur. Le module et l'angle de phase de chaque constante de temps augmentent entre 2 et 140 min d'immersion ce qui suggère une adsorption progressive de l'OLDA sur la surface.

La valeur de capacité réelle (C'(ω)) à 300 Hz est extraite à partir des spectres d'impédance obtenus en présence d'OLDA et transformés en capacité complexe. Sa variation au cours du temps d'immersion est montrée sur la Fig. **A.1.2**. On note une diminution de la capacité pendant toute la durée de l'essai entre 2 et 1,6 µF.cm^{-2} ce qui traduit l'adsorption progressive de l'OLDA.

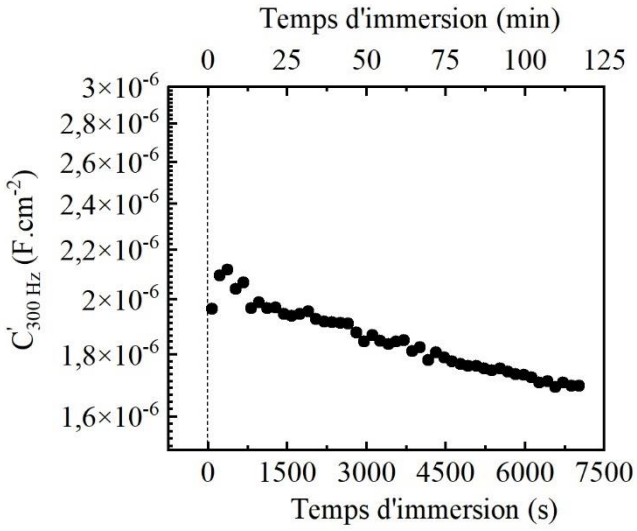


Fig. A.1.2 Variation de la capacité réelle (C'(ω)) à 300 Hz en fonction du temps d'immersion.

Des analyses MEB-EDS ont été effectuées en absence et en présence d'OLDA afin de caractériser la corrosion localisée causée par les ions chlorures. Un MEB FEI Quanta450, utilisé entre 10 et 15 kV, et un détecteur EDS Bruker SDD de 30 mm^2 ont permis l'observation et l'analyse élémentaire de la surface de l'acier en présence et en absence de l'OLDA. Les résultats sont montrés sur les Fig. **A.1.3** et Fig. **A.1.4**.

En absence d'OLDA, la surface présente des piqûres de corrosion visibles à l'œil nu causées par les ions chlorures (Fig. **A.1.3a**). La dissolution du métal due aux ions chlorures crée des cavités profondes sur la surface de l'acier [213]. On note que les produits de corrosion se forment dans les cavités. Les piqûres ont principalement une forme elliptique avec un diamètre moyen de 9 ± 5 µm. La paroi des piqûres présente des caractéristiques lisses sans une croissance latérale significative. Autour des piqûres, on observe le dépôt d'une couche de produits de corrosion. O Park *et al*. [214] ont observé le même comportement d'un acier inoxydable 304 à 60 °C dans une solution de 0,01 M de NaCl. Les produits de corrosion peuvent également être favorisés par la présence de DEHA.

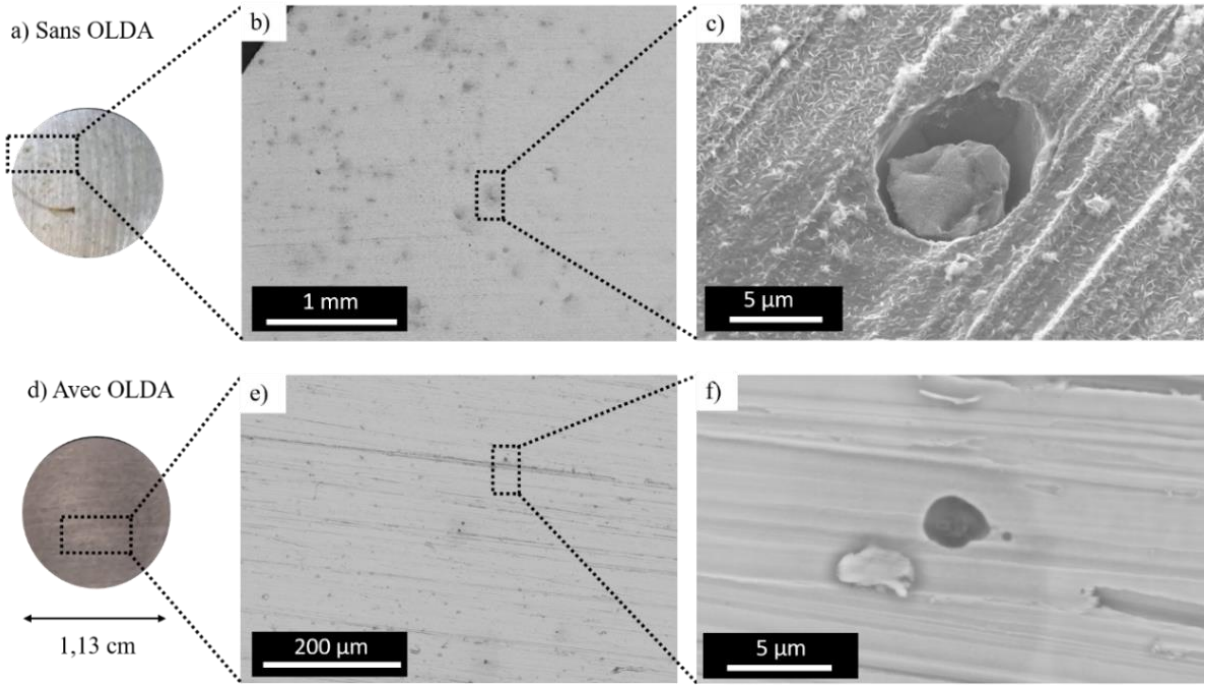


Fig. A.1.3 Observations *ex situ* de la surface de l'électrode en acier au carbone (1 cm^2) dans une solution de 200 $mg.kg^{-1}$ NaCl / $pH_{25°C}$ = 11 / milieu désaéré / 26 $mg.kg^{-1}$ DEHA a) sans et d) avec OLDA (100 $mg.kg^{-1}$) à 50 °C et après 140 min d'immersion. Images MEB-SE des piqûres de corrosion apparues sur la surface de l'acier b) et c) sans OLDA et e) et f) avec OLDA.

Les ions chlorures peuvent affecter la corrosion des aciers par des mécanismes catalytiques [215]. En absence d'ions chlorures et pour des pH alcalins, la vitesse de la réaction anodique est contrôlée par une étape de transfert de charge (**A.1.1**). Quand les ions chlorures sont ajoutés dans la solution, les ions HO^- sont en compétition avec les ions Cl^- pour s'adsorber sur la surface (**A.1.2**). Pour un potentiel constant, la vitesse de la réaction **A.1.2** est plus rapide que la **A.1.1** pour toutes les valeurs de pH ce qui augmente la vitesse de corrosion. Cette accélération due à la dissolution anodique par les ions chlorures formant des structures intermédiaires est souvent décrit comme un mécanisme catalytique. Une autre possibilité est la rupture de la

passivité ce qui induit la formation des piqûres [189] et qui entretient la corrosion au cours du temps d'immersion [216, 217].

$$FeOH_{ads}^{-} \rightarrow FeOH_{ads} + e^{-} \quad \textbf{A.1.1}$$

$$FeOH_{ads}^{-} + Cl^{-} \rightarrow FeCl_{ads} + HO^{-} + e^{-} \quad \textbf{A.1.2}$$

En présence d'OLDA, les analyses MEB (Fig. **A.1.3e** et Fig. **A.1.3f**) révèlent des piqûres qui ne sont pas visibles à l'œil nu. Les piqûres sont espacées les unes des autres et ceci davantage par rapport à la surface d'acier sans OLDA. Les piqûres ont principalement une forme elliptique avec un diamètre moyen de 4 ± 2 µm. Ceci indique que les mécanismes de corrosion par piqûres ne sont pas modifiés en présence d'OLDA [46]. Cependant, les piqûres sont plus petites et plus régulières comme l'indique le plus faible écart-type. Les piqûres semblent être moins profondes et sans produits de corrosion dans les cavités. La surface autour de la piqûre est lisse et sans produit de corrosion.

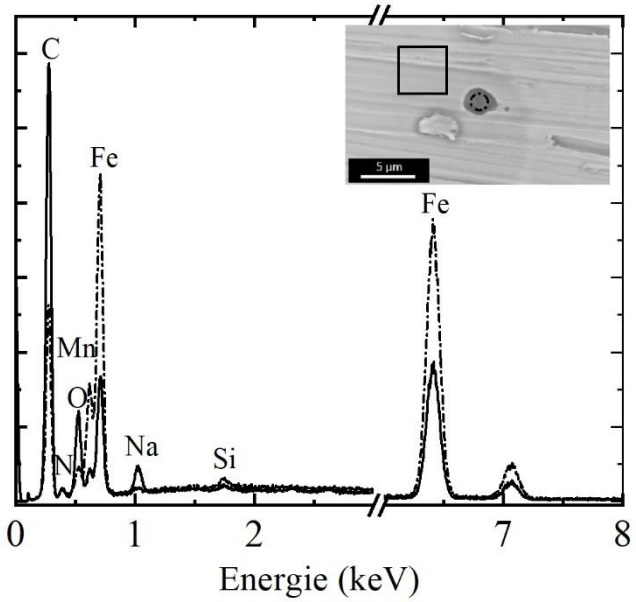


Fig. A.1.4 Spectre EDS de la piqûre de corrosion apparue sur la surface de l'acier pendant l'immersion dans une solution de 100 $mg.kg^{-1}$ OLDA / 200 $mg.kg^{-1}$ NaCl / $pH_{25°C}$ = 11 / milieu désaéré / 26 $mg.kg^{-1}$ DEHA.

Des analyses EDS (Fig. **A.1.4**) effectuées dans la piqûre et autour de la piqûre n'ont pas montré la présence d'ions chlorures (bande à environ 2,3 keV) sur la surface. Les signaux du carbone et de l'azote ont été retrouvés dans les deux zones analysées. L'OLDA s'adsorberait donc dans les piqûres dès qu'elles se forment.

Références bibliographiques

[1] J. Lédion, P. Blériot, Inhibiteurs de corrosion dans le traitement des circuits d'eau, Tech. d'ingénieur, 3 (2013) 1–21.

[2] P. Saint-Paul, Corrosion dans les centrales nucléaires à eau pressurisée, J. Phys. III, 3 (1993) 707-717, doi: 10.1051/jp4:1993974.

[3] F. Cattant, D. Crusset, D. Féron, Corrosion issues in nuclear industry today, Mater. Today, 11 (2008) 32–37, doi: 10.1016/S1369-7021(08)70205-0.

[4] E. Mccafferty, Introduction to Corrosion Science, Springer New York, (2004), doi:10.1007/978-1-4419-0455-3.

[5] J. M. Gras, La corrosion généralisée des aciers au carbone dans l'eau à haute température, Direction des Etudes et Recherches, EDF, ISSN 1161-0611, (1994).

[6] IAPWS, International Association for the Properties of Water and Steam, Technical guidance document: application of film forming substances in fossil and combined cycle plants, TGD8-16 (2019).

[7] J. Baux, Utilisation d'une amine filmante pour la protection des aciers au carbone dans l'industrie nucléaire: apport de la spectroscopie d'impédance électrochimique, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, (2018).

[8] G. H. Koch, M. P. H. Brongers, N. G. Thompson, Y. P. Virmani, J. H. Payer, Corrosion costs and preventive strategies in the United States, CC Technologies, Inc., NACE International, FHWA-RD-01-156, (2002).

[9] G. Béranger, H. Mazille, Corrosion et anticorrosion. Pratique industrielle. Hermes Science Publications, (2002).

[10] C. Fiaud, Inhibiteurs de corrosion, Tech. d'ingénieur, 1 (1990) 1–14.

[11] C. Verma, A. Thakur, R. Ganjoo, S. Sharma, H. Assad, A. Kumar, M. A. Quraishi, A. Alfantazi, Coordination bonding and corrosion inhibition potential of nitrogen-rich heterocycles: Azoles and triazines as specific examples, Coord. Chem. Rev., 488 (2023) 215177, doi: 10.1016/j.ccr.2023.215177.

[12] S. Fujii, K. Aramaki, Proceedings of the 1st european symposium on corrosion inhibitors, Ferrare, Italy, (1960) 210-215.

[13] R. Crovetto, A. Rossi, D. Meskers, C. Pierce, J. Melzer, K. Person, State of knowledge on film-forming amines, Rapport EPRI CA, Palo-Alto.

[14] I. Betova, M. Bojinov, T. Saario, Film-forming amines in steam / water cycles – structure, properties, and influence on corrosion, Tech. Res. Cent. Finl., VTT-R-0323 (2014) 1–41.

[15] Interim guidelines for film-forming product application at conventional and combined-cycle fossil power plants, Rapport EPRI, Palo Alto CA, (2020).

[16] (Z)-N-9-octadecenylpropane-1,3-diamine,https://echa.europa.eu/fr/registration-dossier/-/registered-dossier/13462/4/22 (consultée le 02/12/2021).

[17] F. Moran, Traitement des chaudières haute pression par des produits à base de polyamines. Expérience aquise à l'usine d'électricité de Polaniec, Journées Informations Eaux, Poitiers, France, (1992).

[18] M. Duprat, Approche des mécanismes de la corrosion d'un acier au carbone en solution de chlorure de sodium à 3 % et de son inhibition au moyen de molécules organiques ; intérêt compare de l'utilisation des méthodes électrochimiques stationnaires et transitoires, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, (1981).

[19] F. Moran, Etude du mécanisme de l'inhibition d'un acier au carbone par l'association de l'acide amino-tri(méthyl-phosphonique) et de l'oléylamine propylène amine au moyen de méthodes d'impédance,Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, (1984).

[20] F. Chaussec, M. C. Lafont, N. Pébère, G. Chaussec, F. Moran, Corrosion inhibition of carbon steel and aluminum alloy by amine and silicate mixtures, Eurocorr, Nice, France, (1996).

[21] F. Chaussec, M. C. Lafont, N. Pébère, G. Chaussec, F. Moran, Caractérisation du pouvoir protecteur d'une formulation inhibitrice sur la corrosion d'un alliage d'aluminium et d'un acier au carbone, Journées Informations Eaux, Poitiers, France, (1996).

[22] M. C. Lafont, N. Pébère, F. Moran, Etude comparative de deux formulations inhibitrices de corrosion de l'acier au carbone : mélange tout organique composé d'amine grasse et de polyacrylate sulfoné et une solution de molybdate de sodium, Journées Informations Eaux, Poitiers, France, (1996).

[23] E. V. Chernyshev, E. N. Veprov, V. A. Petrov, S. L. Bogdanov, T. Y. Levina, T. I. Petrova, V. I. Kashinskii, A. A. Zonov, A. E. Verkhovskii, Increasing the corrosion resistance of equipment due to the use of film-forming amines, Power Technol. Eng., 40 (2006) 34–37, doi: 10.1007/s10749-006-0016-6.

[24] H. Topp, W. Hater, A. De Bache, C. zum Kolk, Film-forming amines in shell boilers, Powerpl. Chem., 14 (2012) 38–48.

[25] A. V. Ryzhenkov, S. I. Pogorelov, A. V. Kurshakov, M. A. Morozov, N. V. Ryzhenkova, Prospects for the application of film-forming amines in power engineering, Surf. Contact Mech. Incl. Tribol. XII, 91 (2015) 127–137, doi: 10.2495/secm150121.

[26] R. Wagner, E. Czempik, Experience in preservation of the water steam cycle in CCPP (Combined Cycle Power Plants) with ODA (Octadecylamine), J. Energy Power Eng., 10 (2016) 32-38, doi: 10.17265/1934-8975/2016.01.004.

[27] L. Rudolph, J. Fandrich, U. Ramminger, CFD calculation method for the assessment of the impact of film-forming amines on local deposition at the tube sheet of steam generators, NPC International Conference, Brighton, United Kingdom, (2016).

[28] W. Hater, B. Smith, P. Mccann, A. de Bache, Experience with the application of a film forming amine in the Connah's Quay triple stage combined cycle gas turbine power plant operating in cycling mode, Powerpl. Chem., 20 (2018)136–144.

[29] B. Smith, P. Mccann, K. Uchida, S. Mori, J. Jasper, W. Hater, Determination of oleyl propylenediamine, a commonly used film forming amine, on the surfaces of water-steam

cycles, Powerpl. Chem., 19 (2017) 129–140.

[30] S. H. Hoenig, M. Budhathoki, G. Robinson, C. Pierce, D. Meskers, M. C. Ellis, R. W. Bonner III, Technoeconomic benefits of film-forming amine products applied to steam surface condensers, Powerpl. Chem., 23 (2021) 4–16.

[31] G. Filippov, A. Kukushkin, G. Saltanov, A. Derendovskii, V. Mikhailov, E. Velichko, R. Balayan, E. Chempik, Experience in commissioning the secondary coolant circuit equipment of power unit no. 2 at the Armyanskaya nuclear power station after its preservation using film-forming amines, Teploenergetika, 45 (1998) 42-44.

[32] S. Odar, P. Rudling, Use of film-forming amines (FFA) in nuclear power plants for lay-up and power operation, A.N.T. International, (2017) 1-20.

[33] U. Ramminger, S. Hoffmann-Wankerl, J. Fandrich, The application of film-forming amines in secondary side chemistry treatment of NPPs, NPC International Conference, Paris, France (2012).

[34] U. Ramminger, J. Fandrich, R. Sainz, L. Ovando, C. Herrera, M. Mendizabal, A. Dumon, M. Chocron. Qualification of FFA treatment for the water-steam cycle as an innovative lay-up strategy for the long-term outage of a CANDU-6 reactor. NPC International Conference, Sapporo, Japan (2014).

[35] K. Stiller, T. Witting, M. Urschey, The analysis of film-forming amines-Methods, possibilities, limits and recommendations, Power Technol. Eng., 13 (2011) 602–610.

[36] M. Lendi, Continuous photometric determination of film-forming amines, Powerpl. Chem., 17 (2015) 1–5.

[37] F. Jjunju, S. Maher, D. Damon, R. Barrett, S. Syed, R. Heeren, S. Taylor, A. Badu-Tawiah, Screening and quantification of aliphatic primary alkyl corrosion inhibitor amines in water samples by paper spray mass spectrometry, Anal. Chem., 88 (2016) 1391–1400, doi: 10.1021/acs.analchem.5b03992.

[38] Y. Xue, D. Vughs, W. Hater, H. Huiting, M. Vanoppen, E. Cornelissen, A. Verliefde, A. M. Brunner, Liquid chromatography-high-resolution mass spectrometry-based target and nontarget screening methods to characterize film-forming amine-treated steam-water systems, Ind. Eng. Chem. Res., 59 (2020) 22301–22309, doi: 10.1021/acs.iecr.0c05051.

[39] M. A. Malik, M. A. Hashim, F. Nabi, S. A. AL-Thabaiti, Z. Khan, Anti-corrosion ability of surfactants: A review, Int. J. Electrochem. Sci., 6 (2011) 1927–1948, doi:10.1016/S1452-3981(23)18157-0.

[40] G. Bohnsack, Korrosionsinhibierung durch das im Helaminenthaltene ‘filmbildende’ Amin, VGB KraftwerksTechnik, 77 (1997).

[41] F. Mao, C. Dong, D. D. Macdonald, Effect of octadecylamine on the corrosion behavior of Type 316SS in acetate buffer, Corros. Sci., 98 (2015) 192–200, doi: 10.1016/j.corsci.2015.05.022.

[42] M. Duprat, F. Dabosi, F. Moran, S. Rocher, Inhibition of corrosion of a carbon steel by the aliphatic fatty polyamines in association with organic phosphorous compounds in 3% sodium chloride solutions, Corrosion, 37 (1981) 262–266, doi: 10.5006/1.3621681.

[43] A. Rohani-Rad, J. Mofidi, Z. Modaress-Tehrani, Anticorrosive behaviour of

octadecylamine for protection of boiler surfaces, Corros. Eng. Sci. Technol., 38 (2003) 79–80, doi: 10.1179/147842203225001496.

[44] E. Pensini, R. Van Lier, F. Cuoq, W. Hater, T. Halthur, Enhanced corrosion resistance of metal surfaces by film forming amines: A comparative study between cyclohexanamine and 2-(diethylamino)ethanolbased formulations, Water Resour. Ind., 20 (2018) 93–106, doi: 10.1016/j.wri.2017.11.001.

[45] Y. Ma, T. Zhou, W. Zhu, B. Fan, H. Liu, G. Fan, H. Hao, H. Sun, B.Yang, Understanding the anticorrosive mechanism of a cross-linked supramolecular polymer for mild steel in the condensate water: comprehensive experimental, molecular docking, and molecular dynamics investigations, J. Mol. Model., 26 (2020) 1-17, doi: 10.1007/s00894-020-4336-5.

[46] R. Bäßler, M. Uhlemann, K. Mummert, Inhibiting effect of octadecylamine on pitting corrosion behaviour of stainless steel type 1.4541 up to 250 °C, Mater. Corros., 50 (1999) 146–153, doi: 10.1002/(SICI)1521-4176(199903)

[47] C. E. Banica, E. Czempik, C. Vogt, F. Schneider, Influence of hot water conditioning on the corrosion behavior of carbon steel, Mater. Corros., 53 (2002) 256–263, doi: 10.1002/1521-4176(200204).

[48] E. Jäppinen, T. Ikäläinen, S. Järvimäki, T. Saario, K. Sipilä, M. Bojinov, Corrosion behavior of carbon steel coated with octadecylamine in the secondary circuit of a pressurized water reactor, J. Mater. Eng. Perform., 26 (2017) 6037–6046, doi: 10.1007/s11665-017-3035-6.

[49] E. Jäppinen, T. Ikäläinen, T. Saario, K. Sipilä, Effect of octadecylamine on carbon steel corrosion under PWR secondary side conditions, NPC International Conference, Brighton, United Kingdom, (2016).

[50] Z. Avazbaeva, W. Sung, J. Lee, M. D. Phan, K. Shin, D. Vaknin, D. Kim, Origin of the instability of octadecylamine Langmuir monolayer at low pH, Langmuir, 31 (2015) 13753–13758, doi: 10.1021/acs.langmuir.5b03947.

[51] T. de Seranno, E. Lambrechts, E. de Meyer, W. Hater, N. de Geyter, A. R. D. Verliefde, T. Depover, K. Verbeken, Effect of film-forming amines on the acidic stress-corrosion cracking resistance of steam turbine steel, Metals, 10 (2020) 1–20, doi: 10.3390/met10121628.

[52] S. Weerakul, N. Leaukosol, D. H. Lister, S. Mori, W. Hater, Effects on flow-accelerated corrosion of oleylpropanediamine under single-phase water conditions pertinent to power plant feedwater, Corrosion, 76 (2020) 17–230, doi: 10.5006/3225.

[53] H. H. Ge, G. D. Zhou, Q. Q. Liao, Y. Lee, B. Loo, A study of anti-corrosion behavior of octadecylamine-treated iron samples, Appl. Surf. Sci., 156 (2000) 39–46, doi: 10.1016/S0169-4332(99)00288-3.

[54] P. Bommersbach, C. Alemany-Dumont, J. P. Millet, B. Normand, Formation and behaviour study of an environment-friendly corrosion inhibitor by electrochemical methods, Electrochim. Acta, 51 (2005) 1076–1084, doi: 10.1016/j.electacta.2005.06.001.

[55] J. Baux, N. Caussé, S. Delaunay, J. Tireau, M. Roy, D. You, N. Pébère, Film-forming amines for the corrosion protection of carbon steels in nuclear power plant secondary

circuit conditions: an impedance study, J. Electrochem. Soc., 167 (2020) 061504, doi: 10.1149/1945-7111/ab7d42.

[56] J-E. Lee, A. Astorg, S. Marcelin, B. Ter-Ovanessian, G. Lefèvre, J. Tireau, B. Normand, Efficiency and harmlessness of film-forming amines used as alternative lay-up method in secondary circuit of pressurized water nuclear power plants, International Conference on Film-Forming Substances, Online conference (2022).

[57] S. Kuilya, V. Subramanian, S. Bera, S. Rangarajan, Evaluation of octadecylamine for the corrosion inhibition of Incoloy 800, Corros. Eng. Sci. Technol., 56 (2021) 119–128, doi: 10.1080/1478422X.2020.1815950.

[58] S. Cao, J. Hu, J. Xie, Q. Liang, L. Yin, Research on the film-forming characteristics of octadecylamine at high temperatures, Anti-Corrosion Methods Mater., 60 (2013) 14–19, doi: 10.1108/00035591311287401.

[59] S. Vidojkovic, M. Mijajlovic, T. I. Petrova, Decomposition rate of octadecylamine (ODA), International Conference on Power Plants, Béograde, Serbie (2021).

[60] S. Vidojkovic, R. Lindeboom, Advances in studying film forming amines under steam generator conditions, International Conference on Film-Forming Substances, Online conference (2022).

[61] M. Roy, D. You, V. Mertens, Behaviour of two products containing film forming amines (FFA) in the secondary circuit physico-chemical conditions of the pressurized water reactor (PWR), International Conference on Film-Forming Substances, Prague, Czech Republic (2018).

[62] M. Jack, S. Weerakul, D. H. Lister, The Interaction of a film-forming amine with surfaces of a recirculating experimental water loop, Proc. Int. Conf. Heat Exch. Fouling Clean., (2015) 112–11.

[63] W. Hater, J. Jasper, P. Kraft, The film formation and corrosion inhibition of oleylamines on aluminium, Eurocorr, Montpellier, France, (2016).

[64] F. Cuoq, J. Benguigui, C. Geijselaers, F. Lampert, Linking thermoelectric effect and adsorption of film forming amine as a corrosion inhibitor for industrial systems, Ind. Eng. Chem. Res., 59 (2020) 8492–8495, doi: 10.1021/acs.iecr.0c00576.

[65] Y. Zhu, M. L. Free, R. Woollam, W. Durnie, A review of surfactants as corrosion inhibitors and associated modeling, Prog. Mat. Sci., 90 (2017) 159–223, doi: 10.1016/j.pmatsci.2017.07.006.

[66] Y. I. Kuznetsov, Organic corrosion inhibitors: where are we now ? Part I. Adsorption, Int. J. Corros. Scale Inhib., 4 (2015) 284–310, doi: 10.17675/2305-6894-2015-4-4-1.

[67] B. N. Khodyrev, A. L. Krichevtsov, A. A. Sokolyuk, Studying the processes relating to oxidation of organic substances contained in the coolant of thermal and nuclear power stations, Therm. Eng., 57 (2010) 553–559, doi: 10.1134/S0040601510070037.

[68] B. Jiang, W. Sun, J. Cai, S. Chen, B. Hou, Inhibition of carbon steel corrosion in HCl solution using N-oleyl-1,3-propanediamine based formulation, Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp., 624 (2021) 126824, doi: 10.1016/J.COLSURFA.2021.126824.

[69] M. S. Walczak, P. Morales-Gil, R. Lindsay, Determining Gibbs energies of adsorption from corrosion inhibition efficiencies: Is it a reliable approach?, Corros. Sci., 155 (2019)

182–185, doi: 10.1016/j.corsci.2019.04.040.

[70] H. Yoshioka, K. Yoshida, N. Noguchi, T. Ueki, K. Murai, K. Watanabe, M. Nakahara, Microscopic structure and binding mechanism of the corrosion-protective film of oleylpropanediamine on copper in hot water, J. Phys. Chem. C, 126 (2022) 6436–6447, doi: 10.1021/acs.jpcc.2c00526.

[71] M. Takahashi, K. Kobayashi, K. Takaoka, K. Tajima, Structural characterization of an octadecylamine Langmuir-Blodgett film adsorbed with methyl orange, J. Colloid Interface Sci., 203 (1998) 311–316, doi: 10.1006/JCIS.1998.5510.

[72] S. Dai, X. Zhang, Z. Du, Y. Huang, H. Dang, Structural properties and Raman spectroscopy of lipid Langmuir monolayers at the air-water interface, Colloids Surf. B, 42 (2005) 21–28, doi: 10.1016/j.colsurfb.2004.12.021.

[73] K. G. Patil, V. Santhanam, S. K. Biswas, K. G. Ayappa, Combined atomic force microscopy and modeling study of the evolution of octadecylamine films on a mica surface, J. Phys. Chem. C, 114 (2010) 3549–3559, doi: 10.1021/jp9086255.

[74] J. Oviedo, M. A. San-Miguel, J. A. Heredia-Guerrero, J. J. Benítez, Electrostatic induced molecular tilting in self-assembled monolayers of n-octadecylamine on mica, J. Phys. Chem. C, 116 (2012) 7099–7105, doi: 10.1021/jp300829g.

[75] S. Campen, J. H. Green, G. D. Lamb, H. A. Spikes, In situ study of model organic friction modifiers using liquid cell AFM: Self-assembly of octadecylamine, Tribol. Lett., 58 (2015) 1-15, doi: 10.1007/s11249-015-0514-5.

[76] J. Baux, N. Caussé, S. Delaunay, J. Tireau, M. Roy, D. You, N. Pébère, Impedance analysis of film-forming amines for the corrosion protection of a carbon steel, Electrochim. Acta, 283 (2018) 699–707, doi: 10.1016/j.electacta.2018.06.189.

[77] W. D. Bascom, The wettability of n-octadecylamine, n-octadecyl alcohol and n-octadecanoic acid films adsorbed on thermally treated metal oxide surfaces, J. Colloid Interface Sci., 26 (1968) 89–94, doi: 10.1016/0021-9797(68)90275-0.

[78] Z. Liu, B. Lv, D. Wu, Y. Sun, Morphology and magnetic properties of α-Fe_2O_3 particles prepared by octadecylamine-assisted hydrothermal method, Particuology, 10 (2012) 456–461, doi: 10.1016/j.partic.2011.11.012.

[79] Q. Q. Liao, G. D. Zhou, H. H. Ge, L. M. Qi, Characterisation of surface film on iron samples treated with octadecylamine, Corros. Eng. Sci. Technol., 42 (2007) 102–105, doi: 10.1179/174327807X159880.

[80] C. Forêt, G. Stoianovici, G. Chaussec, A. de Bache, C. Zum Kolk, W. Hater, Study of efficiency and stability of film forming amines for the corrosion protection of the carbon steel in water circuits, Eurocorr, Edinburgh, United Kingdom, (2008).

[81] G. Trabanelli, V. Carassiti, Mechanism and phenomenology of organic inhibitors, Adv. Corros. Sci. Technol., (1970) 147–228, doi: 10.1007/978-1-4615-8252-6_3.

[82] R. D. Braun, E. E. Lopez, D. P. Vollmer, Low molecular weight straight-chain amines as corrosion inhibitors, Corros. Sci., 34 (1993) 1251–1257, doi: 10.1016/0010-938X(93)90085-U.

[83] E. Boubour, R. B. Lennox, Potential-induced defects in n-alkanethiol self-assembled monolayers monitored by impedance spectroscopy, J. Phys. Chem. B, 104 (2000) 9004–

9010, doi: 10.1021/jp000151o.

[84] E. Boubour, R. B. Lennox, Insulating properties of self-assembled monolayers monitored by impedance spectroscopy, Langmuir, 16 (2000) 4222-4228, doi: 10.1021/la991328c.

[85] Y. Feng, E. R. Dionne, V. Toader, G. Beaudoin, A. Badia, Odd−even effects in electroactive self-assembled monolayers investigated by electrochemical surface plasmon resonance and impedance spectroscopy, J. Phys. Chem.C, 121 (2017) 24626-24640, doi: 10.1021/acs.jpcc.7b08053.

[86] D. J. Vanderah, R. S. Gates, V. Silin, D. N. Zeiger, J. T. Woodward, C. W. Meuse, Isostructural self-assembled monolayers. 1. Octadecyl 1-thiaoligo(ethylene oxides), Langmuir,19 (2003) 2612–2620, doi: 10.1021/la026990e.

[87] F. Ben Amara, E. R. Dionne, S. Kassir, C. Pellerin, A. Badia, Molecular origin of the odd-even effect of macroscopic properties of n-alkanethiolate self-assembled monolayers: bulk or interface?, J. Am. Chem. Soc., 142 (2020) 13051–13061, doi: 10.1021/jacs.0c04288.

[88] M. Oubaaqa, M. Ouakki, M. Rbaa, A. S. Abousalem, M. Benhiba, A. Jarid, M. E. Touhami, A. Zarrouk, Insight into the corrosion inhibition of new amino-acids as efficient inhibitors for mild steel in HCl solution: Experimental studies and theoretical calculations, J. Mol. Liq., 334 (2021) 116520, doi: 10.1016/J.MOLLIQ.2021.116520.

[89] N. A. Negm, N. G. Kandile, E. A. Badr, M. A. Mohammed, Gravimetric and electrochemical evaluation of environmentally friendly nonionic corrosion inhibitors for carbon steel in 1M HCl, Corros. Sci., 65 (2012) 94–103, doi: 10.1016/J.CORSCI.2012.08.002.

[90] Y. Tang, X. Yang, W. Yang, R. Wan, Y. Chen, X. Yin, A preliminary investigation of corrosion inhibition of mild steel in 0.5 M H_2SO_4 by 2-amino-5-(n-pyridyl)-1,3,4-thiadiazole: Polarization, EIS and molecular dynamics simulations, Corros. Sci., 52 (2010) 1801–1808, doi: 10.1016/J.CORSCI.2010.01.028.

[91] H. H. Hassan, E. Abdelghani, M. A. Amin, Inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid solution by triazole derivatives: Part I. Polarization and EIS studies, Electrochim. Acta, 52 (2007) 6359–6366, doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2007.04.046.

[92] F. Farelas, A. Ramirez, L. Cárdenas Norte, S. B. Atepehuacan, Carbon Dioxide corrosion inhibition of carbon steels through bis-imidazoline and imidazoline compounds studied by EIS, Int. J. Electrochem. Sci, 5 (2010) 797–814.

[93] D. A. López, S. N. Simison, S. R. De Sánchez, Inhibitors performance in CO_2 corrosion: EIS studies on the interaction between their molecular structure and steel microstructure, Corros. Sci., 47 (2005) 735–755, doi: 10.1016/J.CORSCI.2004.07.010.

[94] D. A. López, S. N. Simison, S. R. De Sánchez, The influence of steel microstructure on CO_2 corrosion. EIS studies on the inhibition efficiency of benzimidazole, Electrochim. Acta, 48 (2003) 845–854, doi: 10.1016/S0013-4686(02)00776-4.

[95] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, M. Christov, AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives, Corros. Sci., 45 (2003) 33–58, doi: 10.1016/S0010-938X(02)00072-0.

[96] E. Mccafferty, N. Hackerman, Double layer capacitance of iron and corrosion inhibition

with polymethylene diamines, J. Electrochem. Soc. 119 (1972) 146-154, doi: 10.1149/1.2404150

[97] S. Zhang, N. Hugo, W. Li, T. Roland, L. Berguiga, J. Elezgaray, F. Argoul, Impedance spectroscopy of the potential response of MUO and AUT self-assembled monolayers on polycrystalline thin gold films, J. Electroanal. Chem., 629 (2009) 138–146, doi: 10.1016/j.jelechem.2009.02.007.

[98] W. Villamizar, M. Casales, J. G. Gonzales-Rodriguez, L. Martinez, An EIS study of the effect of the pedant group in imidazolines as corrosion inhibitors for carbon steel in CO2 environments, Mater. Corros., 57 (2006) 696–704, doi: 10.1002/MACO.200503957.

[99] M. P. Desimone, G. Grundmeier, G. Gordillo, S. N. Simison, Amphiphilic amido-amine as an effective corrosion inhibitor for mild steel exposed to CO_2 saturated solution: Polarization, EIS and PM-IRRAS studies, Electrochim. Acta, 56 (2011) 2990–2998, doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2011.01.009.

[100] M. A. Amin, S. S. Abd El-Rehim, E. E. F. El-Sherbini, R. S. Bayoumi, The inhibition of low carbon steel corrosion in hydrochloric acid solutions by succinic acid: Part I. Weight loss, polarization, EIS, PZC, EDX and SEM studies, Electrochim. Acta, 52 (2007) 3588–3600, doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2006.10.019.

[101] H. Sahalov, B. O'Brien, K. J. Stebe, K. Hristova, P. C. Searson, Influence of applied potential on the impedance of alkanethiol SAM, Langmuir, 23 (2007) 9681-9685, doi: 10.1021/la701398u.

[102] B. O'Brien, H. Sahalov, P. C. Searson, The temperature dependence of the impedance of alkanethiol self-assembled monolayers, Appl. Phys. Lett., 97 (2010) 043110, doi: 10.1063/1.3469911.

[103] Y. Feng, S. Chen, J. You, W. Guo, Investigation of alkylamine self-assembled films on iron electrodes by SEM, FT-IR, EIS and molecular simulations, Electrochim. Acta, 53 (2007) 1743–1753, doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2007.08.035.

[104] C. Cao, On electrochemical techniques for interface inhibitor research, Corros. Sci., 38, (1996) 2073–2082, doi: 10.1016/S0010-938X(96)00034-0.

[105] H. Chen, C. K. Heng, P. D. Puiu, X. D. Zhou, A. C. Lee, T. M. Lim, S. N. Tan, Detection of Saccharomyces cerevisiae immobilized on self-assembled monolayer (SAM) of alkanethiolate using electrochemical impedance spectroscopy, Anal. Chim. Acta, 554 (2005) 52–59, doi: 10.1016/j.aca.2005.08.086.

[106] R. Touir, N. Dkhireche, M. Ebn Touhami, M. Lakhrissi, B. Lakhrissi, M. Sfaira, Corrosion and scale processes and their inhibition in simulated cooling water systems by monosaccharides derivatives: Part I: EIS study, Desalination, 249 (2009) 922–928, doi: 10.1016/J.DESAL.2009.06.068.

[107] Y. J. Tan, S. Bailey, B. Kinsella, An investigation of the formation and destruction of corrosion inhibitor films using electrochemical impedance spectroscopy (EIS), Corros. Sci., 38 (1996) 1545–1561, doi: 10.1016/0010-938X(96)00047-9.

[108] W. Kuang, J. A. Mathews, M. L. Taylor, D. D. Macdonald, The effect of Anodamine on the corrosion behavior of 1018 mild steel in deionized water: II. Electrochemical Impedance Analysis, Electrochim. Acta, 136 (2014) 493–503, doi: 10.1016/j.electacta.2014.05.146.

[109] S. J. Garcia, T. A. Markley, J. M. C. Mol, A. E. Hughes, Unravelling the corrosion inhibition mechanisms of bi-functional inhibitors by EIS and SEM–EDS, Corros. Sci., 69 (2013) 346–358, doi: 10.1016/J.CORSCI.2012.12.018.

[110] F. Ciucci, Modeling electrochemical impedance spectroscopy, Curr. Opin. Electrochem., 13 (2019) 132–139, doi: 10.1016/J.COELEC.2018.12.003.

[111] T. C. Almeida, J. N. Cunha, E. D'elia, O. R. Mattos, Is it possible to use the Langmuir isotherm in electrochemical studies ? A critical view on the subject, Corr. Sci., 219 (2023) 111240, doi: 10.1016/j.corsci.2023.111240

[112] M. E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet, Enhanced graphical representation of electrochemical impedance data, J. Electrochem. Soc., 153 (2006) B129-B136, doi: 10.1149/1.2168377.

[113] S. M. Gateman, O. Gharbi, H. Gomes de Melo, K. Ngo, M. Turmine, V. Vivier, On the use of a constant phase element (CPE) in electrochemistry, Curr. Opin. Electrochem., 36 (2022) 101133, doi: 10.1016/j.coelec.2022.101133.

[114] V. F. Lvovich, Impedance spectroscopy : applications to electrochemical and dielectric phenomena, Wiley, (2012).

[115] C. H. Hamann, A. Hamnett, W. Vielstich, Electrochemistry, Wiley, (1998).

[116] J. Newman, Resistance for flow of current to a disk, J. Electrochem. Soc. 113 (1966) 501-502, doi : 10.1149/1.2424003.

[117] J. Newman, Current distribution on a rotating disk below the limiting current, J. Electrochem. Soc., 113 (1966) 1235, doi: 10.1149/1.2423795.

[118] J. Newman, Frequency dispersion in capacity measurements at a disk electrode, J. Electrochem. Soc., 117 (1970) 198, doi: 10.1149/1.2407464.

[119] V. M. W. Huang, V. Vivier, M. E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet, The apparent constant-phase-element behavior of an ideally polarized blocking electrode, J. Electrochem. Soc., 154 (2007) C81-C88, doi: 10.1149/1.2398882.

[120] V. M. W. Huang, V. Vivier, M. E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet, The apparent constant-phase-element behavior of a disk electrode with faradaic reactions, J. Electrochem. Soc., 154 (2007) C99-C107, doi: 10.1149/1.2398894.

[121] G. J. Brug, A. L. G. van den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, J. H. Sluyters, The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., 176 (1984) 275–295, doi: 10.1016/S0022-0728(84)80324-1.

[122] C. H. Hsu, F. Mansfeld, Technical Note: Concerning the conversion of the constant phase element parameter Y_0 into a capacitance, Corrosion, 57 (2001) 747-748.

[123] M. L. Zheludkevich, K. A. Yasakau, S. K. Poznyak, M. G. S. Ferreira, Triazole and thiazole derivatives as corrosion inhibitors for AA2024 aluminium alloy, Corros. Sci., 47 (2005) 3368–3383, doi: 10.1016/J.CORSCI.2005.05.040.

[124] J. Marín-Cruz, R. Cabrera-Sierra, M. A. Pech-Canul, I. González, EIS study on corrosion and scale processes and their inhibition in cooling system media, Electrochim. Acta, 51 (2006) 1847–1854, doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2005.02.104.

[125] B. Hirschorn, M. E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur, M. Musiani, Constant-phase-element behavior caused by resistivity distributions in films, J. Electrochem. Soc., 157 (2010) C458-C463, doi: 10.1149/1.3499565.

[126] M. Benoit, C. Bataillon, B. Gwinner, F. Miserque, M. E. Orazem, C. M. Sánchez-Sánchez, B. Tribollet, V. Vivier Comparison of different methods for measuring the passive film thickness on metals, Electrochim. Acta, 201 (2016) 340–347, doi: 10.1016/j.electacta.2015.12.173.

[127] M. Musiani, M. E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet, V. Vivier, Determination of resistivity profiles in anti-corrosion coatings from constant-phase-element parameters, Prog. Org. Coatings, 77 (2014) 2076–2083, doi: 10.1016/j.porgcoat.2013.12.013.

[128] R. Subramanian, V. Lakshminarayanan, Study of kinetics of adsorption of alkanethiols on gold using electrochemical impedance spectroscopy, Electrochim. Acta, 45 (2000) 4501–4509, doi: 10.1016/S0013-4686(00)00512-0.

[129] U. K. Sur, R. Subramanian, V. Lakshminarayanan, Cyclic voltammetric and electrochemical impedance studies on the structure, adsorption kinetics, and barrier properties of some organic dithiol self-assembled monolayers on gold, J. Colloid Interface Sci., 266 (2003) 175–182, doi: 10.1016/S0021-9797(03)00568-X.

[130] S. Shrikrishnan, K. Sankaran, V. Lakshminarayanan, Electrochemical impedance analysis of adsorption and enzyme kinetics of calf intestine alkaline phosphatase on SAM-modified gold electrode, J. Phys. Chem. C, 116 (2012) 16030–16037, doi: 10.1021/jp3027463.

[131] V. S. Dilimon, S. Rajalingam, J. Delhalle, Z. Mekhalif, Self-assembly mechanism of thiol, dithiol, dithiocarboxylic acid, disulfide and diselenide on gold: an electrochemical impedance study, Phys. Chem. Chem. Phys., 15 (2013) 16648, doi: 10.1039/c3cp51804c.

[132] V. S. Dilimon, G. Fonder, J. Delhalle, Z. Mekhalif, Self-assembled monolayer formation on copper: A real time electrochemical impedance study, J. Phys. Chem. C, 115 (2011) 18202–18207, doi: 10.1021/jp203652y.

[133] V. S. Dilimon, J. Denayer, J. Delhalle, Z. Mekhalif, Electrochemical and spectroscopic study of the self-assembling mechanism of normal and chelating alkanethiols on copper, Langmuir, 28 (2012) 6857–6865, doi: 10.1021/la300021g.

[134] M. Márcio, S. Goés, H. Rahman, J. Ryall, J. J. Davis, P. R. Bueno, A dielectric model of self-assembled monolayer interfaces by capacitive spectroscopy, Langmuir, 28 (2012) 9689−9699, doi: 10.1021/la301281y.

[135] Q. Zhang, Q. Zhang, L. A. Archer, Molecular relaxation dynamics of self-assembled monolayers, J. Phys. Chem. B, 110 (2006) 4924–4928, doi: 10.1021/jp060259p.

[136] D. Stevens, Molecular dynamics in self-assembled monolayers and polymers studied via sensitive dielectric spectroscopy, Thèse de doctorat, North Carolina State University, (2009).

[137] IAPWS Film Forming Substances (FFS) Conference, Highlights and Press Release, Prato, Italy, (2023).

[138] M. Incorvia, S. Contarini, X-Ray Photoelectron spectroscopic studies of metal/inhibitor systems: structure and bonding at the iron/amine interface, J. Electrochem. Soc., 136 (1989) 2493–2498, doi: 10.1149/1.2097443.

[139] M. H. Wood, R. J. L. Welbourn, T. Charlton, A. Zarbakhsh, M. T. Casford, S. M. Clarke, Hexadecylamine adsorption at the iron oxide-oil interface, Langmuir, 29 (2013) 13735–13742, doi: 10.1021/la4018147.

[140] J. Wielant, T. Hauffman, O. Blajiev, R. Hausbrand, H. Terryn, Influence of the iron oxide acid-base properties on the chemisorption of model epoxy compounds studied by XPS, J. Phys. Chem. C, 111 (2007) 13177–13184, doi: 10.1021/jp072354j.

[141] C. Gadois, J. Światowska, S. Zanna, P. Marcus, Influence of titanium surface treatment on adsorption of primary amines, J. Phys. Chem. C, 117 (2013) 1297–1307, doi: 10.1021/jp306786w.

[142] B. Fan, Y. Ma, M. Wang, H. Hao, B. Yang, J. Lv, H. Sun, Revealing the assembly mechanism of an octadecylamine based supramolecular complex on mild steel in condensate water: Correlative experimental and theoretical studies, J. Mol. Liq., 292 (2019) 111446, doi: 10.1016/j.molliq.2019.111446.

[143] M. A. Ramin, G. Le Bourdon, N. Daugey, B. Bennetau, L. Vellutini, T. Buffeteau, PM-IRRAS investigation of self-assembled monolayers grafted onto SiO_2/Au substrates, Langmuir, 27 (2011) 6076–6084, doi: 10.1021/la2006293.

[144] D. Rébiscoul, V. Perrut, T. Morel, C. Jayet, R. Cubitt, P. H. Haumesser, Alkoxysilane layers compatible with copper deposition for advanced semiconductor device applications, Langmuir, 26 (2010) 8981–8987, doi: 10.1021/la904771s.

[145] F. S. Damos, R. C. S. Luz, L. T. Kubota, Determination of thickness, dielectric constant of thiol films, and kinetics of adsorption using surface plasmon resonance, Langmuir, 21 (2005) 602–609, doi: 10.1021/la0487038.

[146] C. Tamerler, E. E. Oren, M. Duman, E. Venkatasubramanian, M. Sarikaya, Adsorption kinetics of an engineered gold binding peptide by surface plasmon resonance spectroscopy and a quartz crystal microbalance, Langmuir, 22 (2006) 7712–7718, doi: 10.1021/la0606897.

[147] S. C. Medina, A. S. F. Farinha, A. H. Emwas, A. Tabatabai, T. Leiknes, A fundamental study of adsorption kinetics of surfactants onto metal oxides using quartz crystal microbalance with dissipation (QCM-D), Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp., 586 (2020) 124237, doi: 10.1016/j.colsurfa.2019.124237.

[148] D. Wang, X. Tang, Y. Qiu, F. Gan, G. Zheng Chen, A study of the film formation kinetics on zinc in different acidic corrosion inhibitor solutions by quartz crystal microbalance, Corros. Sci., 47 (2005) 2157–2172, doi: 10.1016/j.corsci.2004.10.003.

[149] B. L. Bramfitt, A. O. Benscoter, Metallographer's Guide: Practice and Procedures for Irons and Steels. ASM International, (2002).

[150] J. J. Workman, L. Weyer, Practical Guide and Spectral Atlas for Interpretive Near-Infrared Spectroscopy, Second Edition. CRC Press Taylor & Francis Group, (2012).

[151] M. D. Porter, T. B. Bright, D. L. Allara, C. E. D. Chidsey, Spontaneously organized molecular assemblies. 4. structural characterization of alkyl thiol monolayers on gold by optical ellipsometry, infrared spectroscopy, and electrochemistry, J. Am. Chem. Soc., 109 (1987) 3559-3568, doi:10.1021/ja00246a011.

[152] A. T. Tran, F. Huet, K. Ngo, P. Rousseau, Artefacts in electrochemical impedance measurement in electrolytic solutions due to the reference electrode, Electrochim. Acta,

56 (2011) 8034–8039, doi: 10.1016/j.electacta.2010.12.088.

[153] M. E. Orazem, B. Tribollet, Electrochemical Impedance Spectroscopy, Wiley, (2008).

[154] A. J. Bard, L. R. Faulkner, Electrochemical methods : fundamentals and applications, Wiley, (2000).

[155] N. Ochoa, F. Moran, N. Pébère, B. Tribollet, Influence of flow on the corrosion inhibition of carbon steel by fatty amines in association with phosphonocarboxylic acid salts,Corros. Sci., 47 (2005) 593–604, doi: 10.1016/j.corsci.2004.07.021.

[156] N. Srisuwan, N. Ochoa, N. Pébère, B. Tribollet, Variation of carbon steel corrosion rate with flow conditions in the presence of an inhibitive formulation, Corros. Sci., 50 (2008) 1245–1250, doi: 10.1016/j.corsci.2008.01.029.

[157] F. Kremer, A. Schönhals, Broadband dielectric spectroscopy, Springer, (2003).

[158] G. Schaumburg, Novocontrol introduces high quality low cost interdigitated comb electrodes, Dielectrics Newsletter, (2006).

[159] T. Buffeteau, B. Desbat, D. Blaudez, J. M. Turlet, Calibration procedure to derive IRRAS spectra from PM-IRRAS spectra, Appl. Spectrosc., 54 (2000) 1646–1650, doi: 10.1366/0003702001948673.

[160] T. Buffeteau, B. Desbat, J. M. Turlet, Polarization modulation FT-IR spectroscopy of surfaces and ultra-thin films: experimental procedure and quantitative analysis, Appl. Spectrosc., 45 (1991) 380–389, doi: 10.1366/0003702914337308.

[161] M. J. Dignam, S. Mamiche-Afara, Determination of the spectra of the optical constants of bulk phases via Fourier transform ATR, Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc., 44 (1988) 1435–1442, doi: 10.1016/0584-8539(88)80195-8.

[162] E. D. Palik, Handbook of optical constants of solids, Academic press, (1998).

[163] F. Abelès, Sur la propagation des ondes électromagnétiques dans les milieux sratifiés, Ann. Phys., 12 (1984) 504–520, doi: 10.1051/anphys/194812030504.

[164] T. Buffeteau, B. Desbat, Thin-film optical constants determined from infrared reflectance and transmittance measurements, Appl. Spectrosc., 43 (1989) 1027–1032, doi: 10.1366/0003702894203813.

[165] K. Yamamoto, H. Ishida, Interpretation of reflection and transmission spectra for thin films: reflection, Appl. Spectrosc., 48 (1994) 775–787, doi: 10.1366/0003702944029839.

[166] D. Jero, N. Caussé, O. Marsan, T. Buffeteau, F. Chaussec, A. Buvignier, M. Roy, N. Pébère, Film-forming amines adsorption and corrosion kinetics on carbon steel surface in neutral solution investigated by EIS and PM-IRRAS analysis, Electrochim. Acta, 443 (2023) 141925, doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2023.141925.

[167] M. Sancy, Y. Gourbeyre, E. M. M. Sutter, B. Tribollet, Mechanism of corrosion of cast iron covered by aged corrosion products: Application of electrochemical impedance spectrometry, Corros. Sci., 52 (2010) 1222–1227, doi: 10.1016/j.corsci.2009.12.026.

[168] S. Tierce, N. Pébère, C. Blanc, C. Casenave, G. Mankowski, H. Robidou, Corrosion behaviour of brazing material AA4343, Electrochim. Acta, 52 (2006) 1092–1100, doi: 10.1016/j.electacta.2006.07.007.

[169] M. L. Hitchman, Measurement of dissolved oxygen, Wiley, (1978).

[170] D. You, N. Pébère, F. Dabosi, An investigation of the corrosion of pure iron by electrochemical techniques and *in situ* observations, Corros. Sci., 34 (1993) 5–15, doi: 10.1016/0010-938X(93)90254-E.

[171] M. P. Desimone, G. Gordillo, S. N. Simison, The effect of temperature and concentration on the corrosion inhibition mechanism of an amphiphilic amido-amine in CO_2 saturated solution, Corros. Sci., 53 (2011) 4033–4043, doi: 10.1016/j.corsci.2011.08.009.

[172] J. Dünnwald, A. Otto, An investigation of phase transitions in rust layers using Raman spectroscopy, Corros. Sci., 29 (1989) 1167–1176, doi: 10.1016/0010-938X(89)90052-8.

[173] S. J. Oh, D. C. Cook, H. E. Townsend, Characterization of iron oxides commonly formed as corrosion products on steel, Hyperfine Interactions, 112 (1998) 59–66, doi: 10.1023/a:1011076308501.

[174] D. L. A. de Faria, S. Venaüncio Silva, M. T. de Oliveira, Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides, J. Raman Spectrosc. 28 (1997) 873–878, https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4555.

[175] C. Thinaharan, R. P. George, J. Philip, *In situ* Raman spectroscopic analysis on carbon steel, immersed in aqueous solutions at different pH and anions, J. Mater. Eng. Perform., 29 (2020) 2792–2805, doi: 10.1007/s11665-020-04805-x.

[176] T. Ohtsuka, K. Kubo, N. Sato, Raman Spectroscopy of thin corrosion films on iron at 100 to 150 °C in air, Corrosion, 42 (1986) 476–481, doi: 10.5006/1.3583054.

[177] R. J. Thibeau, C. W. Brown, R. H. Heidersbach, Raman spectra of possible corrosion products of iron, Technical report, University of Rhode Island, Office of Naval Research, (1978).

[178] I. Frateur, A. Carnot, S. Zanna, P. Marcus, Role of pH and calcium ions in the adsorption of an alkyl N-aminodimethylphosphonate on steel: An XPS study, Appl. Surf. Sci., 252 (2006) 2757–2769, doi: 10.1016/j.apsusc.2005.04.012.

[179] H. E. Townsend, Potential-pH diagrams at elevated temperature for the system Fe-H_2O, Corros. Sci., 10 (1970) 343–358, doi: 10.1016/S0010-938X(70)80025-7.

[180] M. Takahashi, K. Kobayashi, K. Takaoka, T. Takada, K. Tajima, Adsorption behavior and structural characterization of azo dyes on a Langmuir-Blodgett film of octadecylamine, Langmuir, 16 (2000) 6613–6621, doi: 10.1021/la991554m.

[181] I. A. Mudunkotuwa, V. H. Grassian, Histidine adsorption on TiO_2 nanoparticles: an integrated spectroscopic, thermodynamic, and molecular-based approach toward understanding nano–bio interactions, Langmuir, 30 (2014) 8751–8760, doi: 10.1021/la500722n.

[182] S. Chakri, I. Frateur, M. E. Orazem, E. Sutter, M. T. T. Long, B. Tribollet, V. Vivier Improved EIS analysis of the electrochemical behaviour of carbon steel in alkaline solution, Electrochim. Acta, 246 (2017) 924-930, doi: 10.1016/j.electacta.2017.06.096ï.

[183] L. Freire, M. J. Carmezim, M. G. S. Ferreira, M. F. Montemor, The passive behaviour of AISI 316 in alkaline media and the effect of pH: A combined electrochemical and analytical study, Electrochim. Acta, 55 (2010) 6174–6181, doi: 10.1016/j.electacta.2009.10.026.

[184] E. Jäppinen, T. Ikäläinen, F. Lindfors, T. Saario, K. Sipiläa, I. Betova, M. Bojinov, A comparative study of hydrazine alternatives in simulated steam generator conditions—Oxygen reaction kinetics and interaction with carbon steel, Electrochim. Acta, 369 (2021) 137697, doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2020.137697.

[185] S. Järvimäki, T. Saario, K. Sipilä, M. Bojinov, Effect of hydrazine on general corrosion of carbon and low-alloyed steels in pressurized water reactor secondary side water, Nucl. Eng. Des., 295 (2015) 106–115, doi: 10.1016/j.nucengdes.2015.08.033.

[186] M. A. Rodríguez, Corrosion control of nuclear steam generators under normal operation and plant-outage conditions: A review, Corrosion Reviews. De Gruyter, 38 (2020) 195–230, doi: 10.1515/corrrev-2020-0015.

[187] M. Merilo, D. Munson, M. Bouchacourt, E. J. S. Horowitz, Experience with hydrazine and flow-accelerated corrosion, Technical Report EPRI/EDF, (2001).

[188] Y. Lu, H. Xu, J. Wang, X. Kong, Oxygen reduction mechanism on copper in a 0.5 M H_2SO_4, Electrochim. Acta, 54 (2009) 3972–3978, doi: 10.1016/j.electacta.2009.02.019.

[189] W. C. Baek, T. Kang, H. J. Sohn, Y. T. Kho, *In situ* surface enhanced Raman spectroscopic study on the effect of dissolved oxygen on the corrosion film on low carbon steel in 0.01 M NaCl solution, Electrochim. Acta, 46 (2001) 2321–2325, doi: 10.1016/S0013-4686(01)00442-X.

[190] F. Lindfors, Hydrazine substitutes for use as oxygen scavengers in the secondary circuits of pressurized water reactors, Thèse de master, Aalto University, (2020).

[191] V. K. Gouda, M. A. Shater, Corrosion inhibition of reinforcing steel by using hydrazine hydrate, Corros. Sci., 15 (1975) 199–204, doi: 10.1016/S0010-938X(75)80009-6.

[192] V. K. Gouda, S. M. Sayed, Corrosion inhibition of steel by hydrazine, Corr. Sci., 13 (1973) 647-652, doi:10.1016/S0010-938X(73)80034-4.

[193] K. W. Sung, H. Il Seo, U. C. Kim, W. Y. Maeng, Hydrazine-dependency of low-alloy steel flow-accelerated corrosion in a deoxygenated solution at 250 °C, Adv. Mater. Res., 26–28 (2007) 1133–1136, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.26-28.1133.

[194] M. Mahmoodur Rahman, A. Al-Hamzah, A. Al-Sahary, C. M. Fellows, I. M. Al-Farsani, Film-forming amine product as an alternative to carbohydrazide oxygen scavenger in high pressure boilers,Water Resour. Ind., 29 (2023) 100212, doi: 10.1016/j.wri.2023.100212.

[195] J. M. Hutchinson, D. McCarthy, S. Montserrat, P. Cortes, Enthalpy relaxation in a partially cured epoxy resin, J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys., 34 (1996) 229–239, doi: 10.1002/(SICI)1099-0488(19960130).

[196] M. C. Scott, D. R. Stevens, J. R. Bochinski, L. I. Clarke, Dynamics within alkylsiloxane self-assembled monolayers studied by sensitive dielectric spectroscopy, ACS Nano, 2 (2008) 2392–2400, doi: 10.1021/nn800543j.

[197] A. K. Jonscher, The ‘universal’ dielectric response, Nature, 267 (1977) 673–679, doi: 10.1038/267673a0.

[198] C. Dyre, T. B. Schrøder, Universality of ac conduction in disordered solids, Rev. Mod. Phys., 72 (2000) 873–892, doi: 10.1103/RevModPhys.72.873.

[199] J. C. Dyre, The random free-energy barrier model for ac conduction in disordered solids,

J. Appl. Phys., 64 (1988) 2456–2468, doi: 10.1063/1.341681.

[200] J. Barthel, R. Buchner, B. Wurm, The dynamics of liquid formamide, N-methylformamide, N,N-dimethylformamide, and N,N-dimethylacetamide. A dielectric relaxation study, J. Mol. Liq., 98–99 (2002) 51–69, doi: 10.1016/S0167-7322(01)00309-9.

[201] J. Cardona, R. Fartaria, M. B. Sweatman, L. Lue, Molecular dynamics simulations for the prediction of the dielectric spectra of alcohols, glycols and monoethanolamine, Mol. Simul., 42 (2016) 370–390, doi: 10.1080/08927022.2015.1055741.

[202] R. Gulich, M. Köhler, P. Lunkenheimer, A. Loidl, Dielectric spectroscopy on aqueous electrolytic solutions, Radiat. Environ. Biophys., 48 (2009) 107–114, doi: 10.1007/s00411-008-0195-7.

[203] R. Buchner, G. Hefter, Interactions and dynamics in electrolyte solutions by dielectric spectroscopy, Phys. Chem. Chem. Phys., 11 (2009) 8984, doi: 10.1039/b906555p.

[204] R. Pottel, D. Adolph, U. Kaatze, Dielectric relaxation in aqueous solutions of some dipolar organic molecules, Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie, 79 (1975) 278–285, doi: 10.1002/bbpc.19750790308.

[205] S. Wang, J. Zhang, O. Gharbi, V. Vivier, M. Gao, M. E. Orazem, Electrochemical impedance spectroscopy, Nat. Rev. Methods Prim., 1 (2021) 41, doi: 10.1038/s43586-021-00039-w.

[206] A. S. Nguyen, N. Caussé, M. Musiani, M. E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet, V. Vivier, Determination of water uptake in organic coatings deposited on 2024 aluminium alloy: Comparison between impedance measurements and gravimetry, Prog. Org. Coatings, 112 (2017) 93–100, doi: 10.1016/j.porgcoat.2017.07.004.

[207] A. Roggero, N. Caussé, E. Dantras, L. Villareal, A. Santos, N. Pébère, Thermal activation of impedance measurements on an epoxy coating for the corrosion protection: 2. electrochemical impedance spectroscopy study, Electrochim. Acta, 305 (2019) 116–124, doi: 10.1016/j.electacta.2019.03.007.

[208] O. Gharbi, M. T. T. Tran, M. E. Orazem, B. Tribollet, M. Turmine, V. Vivier, Impedance response of a thin film on an electrode: deciphering the influence of the double layer capacitance, ChemPhysChem, 22 (2021) 1371–1378, doi: 10.1002/cphc.202100177.

[209] F. Schreiber, Structure and growth of self-assembling monolayers, Prog. Surf. Sci., 65 (2000) 151–257, 2000, doi: 10.1016/S0079-6816(00)00024-1.

[210] A. V. Rudnev, U. Zhumaev, T. Utsunomiya, C. Fan, Y. Yokota, K. Fukui, T. Wandlowski, Ferrocene-terminated alkanethiol self-assembled monolayers: An electrochemical and *in situ* surface-enhanced infra-red absorption spectroscopy study, Electrochim. Acta, 107 (2013) 33–44, doi: 10.1016/j.electacta.2013.05.134.

[211] F. Chiter, D. Costa, M. Poberžnik, I. Milošev, P. Marcus, A. Kokalj, DFT study of Cl^- ingress into organic self-assembled monolayers on aluminum, J. Electrochem. Soc., 170 (2023) 071504, doi: 10.1149/1945-7111/ace334.

[212] S. B. Sharma, V. Maurice, L. H. Klein, P. Marcus, Local inhibition by 2-mercaptobenzothiazole of early stage intergranular corrosion of copper, J. Electrochem. Soc., 167 (2020) 161504, doi: 10.1149/1945-7111/abcc36.

[213] E. A. A. El Meguid, N. A. Mahmoud, V. K. Gouda, Pitting corrosion behaviour of AISI 316L steel in chloride containing solutions, Br. Corros. J., 33 (1998) 42–48, doi: 10.1179/000705998798114787.

[214] J. O. Park, S. Matsch, H. Böhni, Effects of temperature and chloride concentration on pit initiation and early pit growth of stainless steel, J. Electrochem. Soc., 149 (2002) B34-B39, doi: 10.1149/1.1430415.

[215] Z. Wang, Z. Q. Zhou, L. Zhang, J. Y. Hu, Z. R. Zhang, M. X. Lu, Effect of pH on the electrochemical behaviour and passive film composition of 316L stainless steel, Acta Metall. Sin. (English Lett.), 32 (2019) 585–598, doi: 10.1007/s40195-018-0794-5.

[216] J. J. Park, S. I. Pyun, W. J. Lee, H. P. Kim, Effect of bicarbonate ion additives on pitting corrosion of type 316l stainless steel in aqueous 0.5 M sodium chloride solution, Corrosion, 55 (1999) 380-387, doi: 10.5006/1.3283998.

[217] Z. Wang, A. Seyeux, S. Zanna, V. Maurice, P. Marcus, Chloride-induced alterations of the passive film on 316L stainless steel and blocking effect of pre-passivation, Electrochim. Acta, 329 (2020) 135159, doi: 10.1016/j.electacta.2019.135159.

Titre : Analyse par spectroscopie d'impédance électrochimique de la formation d'une barrière d'amines filmantes pour l'inhibition de la corrosion des aciers au carbone

Résumé : Les réseaux d'eau industriels, constitués principalement d'acier au carbone, doivent être protégés contre la corrosion afin de garantir leur intégrité et leur rendement. Pour cela, des amines filmantes (AF) peuvent être utilisées comme inhibiteurs de corrosion mais la caractérisation *in situ* de ces couches minces organiques est particulièrement délicate. Cette thèse a pour objectifs de suivre *in situ* la cinétique d'adsorption de la N-Oléyl-1,3- propanediamine (OLDA) sur une surface en acier au carbone et en or en fonction de différentes conditions physico-chimiques (température (25-75 °C), pH, quantité d'oxygène dissous, ions chlorures) et d'étudier la structure de la barrière organique. De manière plus générale, cette thèse vise également à explorer les potentialités de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) pour l'analyse en immersion et en continu des AF dans les installations industrielles. Une approche expérimentale originale a été mise en place en couplant la SIE, la spectroscopie Raman, la spectroscopie infrarouge de réflexion absorption à modulation de phase (PM-IRRAS) et la spectroscopie diélectrique dynamique (SDD). L'adsorption de l'OLDA s'effectue dans les 2 premières minutes d'immersion pour toutes les conditions étudiées, en compétition avec les processus de corrosion. Les produits de corrosion formés à la surface de l'acier entraînent une accumulation d'OLDA et la formation de couches hétérogènes de composition mixte OLDA/produits de corrosion. En revanche, lorsque les conditions physico-chimiques limitent le développement de la corrosion, la cinétique d'adsorption ainsi que l'épaisseur de l'OLDA adsorbée sur l'acier ou sur l'or, de l'ordre d'une monocouche, sont indépendantes de la température. Pour ces conditions, à l'interface acier/électrolyte les molécules d'OLDA coexistent avec les ions de la solution. Ceci suggère que la barrière de l'OLDA n'est pas continue sur la surface d'acier. Les défauts *gauches* des chaînes alkyles sont favorables à la présence de défauts structuraux qui permettent l'électrolyte d'atteindre l'interface. Enfin, la réponse de l'OLDA adsorbée sur l'acier en SIE est liée à sa structure et son épaisseur ; ainsi, en présence de couches mixtes OLDA/produits de corrosion, la contribution de l'OLDA à haute fréquence est exacerbée.

Title: Electrochemical impedance spectroscopy analysis of film-forming amine barrier formation for the inhibition of carbon steel corrosion

Abstract: The water/steam industrial networks, consisting mainly of carbon steel, must be corrosion resistant to ensure their integrity and performance. Film-forming amines (FFA) can be used as corrosion inhibitors but the *in situ* characterization of these thin organic layers is particularly delicate. This thesis aims to follow the *in situ* adsorption kinetics of N-Oleyl-1,3- propanediamine (OLDA) on a carbon steel and gold surface as a function of different physical-chemical conditions (temperature (25-75 °C), pH, amount of dissolved oxygen, chloride ions) and to study the structure of the organic barrier in terms of thickness and organization of molecules on the surface. In addition, this thesis also aims to explore the potentials of the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) for continuous *in situ* FFA analysis in water/steam industrial networks. An original experimental approach was implemented by coupling EIS, Raman spectroscopy, phase modulated absorption infrared reflection spectroscopy (PM-IRRAS) and broadband dielectric spectroscopy (BDS). The OLDA adsorption occurs in the first 2 minutes of immersion for all the studied conditions, in competition with the corrosion processes. Corrosion products formed on the surface of the steel result in accumulation of OLDA and formation of heterogeneous mixed layers OLDA/corrosion products. On the other hand, when physicochemical conditions limit the development of corrosion, the OLDA adsorption kinetics as well as the thickness of the adsorbed layer on steel or gold, of the order of a monolayer, are independent of the temperature. For these conditions, at the steel/electrolyte interface the OLDA molecules coexist with the ions of the solution. This suggests that the OLDA barrier is not continuous on the steel surface. The *gauche* defects of the alkyl chain are favorable to the presence of structural defects that allow the electrolyte to reach the interface. Finally, the EIS response of adsorbed OLDA on steel is related to its structure and thickness; thus, in the presence of mixed layers OLDA/corrosion products, the OLDA contribution at high frequency is exacerbated.