

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A/Mira – Bejaia
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés



Mémoire de fin d'études

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Génie des Procédés
Spécialité Génie des Procédés de l'Environnement

Thème

**Étude de l'inhibition de la corrosion de
l'acier dans 0,5 M d'HCl par un nouveau
composé dérivé de phosphonate**

Présenté par :

- ❖ KITOUNE Lounis
- ❖ LALAM Katia

Soutenu le 28/09/2021

Devant le jury composé de :

M^{me} N. CHERCHOUR	Maître conférences à l'université de Béjaïa	Présidente
M^{me} N. BRINIS	Maître conférences à l'université de Béjaïa	Examinatrice
M^{me} N. ALIOUANE	Professeur à l'université de Béjaïa	Encadreur
M^{lle} S. ABDOUNE	Doctorante à l'université de Béjaïa	Co encadreur

Année universitaire : 2020-2021

Remerciements

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été effectués au laboratoire d'électrochimie, corrosion et de valorisation énergétique (L.E.C.V.E), département Génie des Procédés faculté de Technologie, université A-Mira de Béjaïa.

Avant tout nous tenons à remercier Dieu le tout puissant, de nous avoir donné le courage, la force, la santé et la persistance durant toutes ces longues années.

Nous adressons nos profonds remerciements à notre promotrice Mme N. ALIOUANE, pour ses orientations, son écoute et son suivi durant la période de la réalisation de ce travail.

Aussi, nous tenons à remercier vivement la doctorante Mlle S. ABDOUNE, pour ses conseils, sa disponibilité et la confiance qu'elle nous a accordés.

Nous adressons également nos plus grandes reconnaissances pour les membres du jury Mme N. CHERCHOUR et Mme N. Brinis d'avoir acceptées d'évaluer et d'examiner notre travail.



Dedicace

En guise de reconnaissance, je dédie ce modeste travail à mes très chers parents pour leurs soutiens, leurs amours et leurs sacrifices tout au long de mes études, que dieu les protèges et les préserve pour moi.

A mes frères et à mes vrais amis pour leurs compréhensions et leurs patientes.

A toute la promotion Master II Génie des procédés de l'environnement 2020/2021 et à tout le personnel du département de Génie des procédés.

A tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin à la réalisation de ce présent support.

L.KITOUNE



Dedicace

En guise de reconnaissance, je dédie ce modeste travail à mes très chers parents pour leurs soutiens, leurs amours et leurs sacrifices tout au long de mes études, que dieu les protèges et les préservés pour moi.

A mon frère, ma sœur, mes copines, à toute ma famille et à mes vrais amis pour leurs compréhensions et leurs patiences.

A toute la promotion Master II Génie des procédés de l'environnement 2020/2021 et à tout le personnel du département de Génie des procédés.

A tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin à la réalisation de ce présent support.

K. LALAM



Liste des abréviations

ADN : Acide désoxyribonucléique

AEP : Acide α aminoéthylphosphonique

AZT : (2'-azido-3'désoxythmidine)

Cr : Corrosion rate

ddc : (2',3'-didésoxycytidine)

ddl : (2',3'-didésoxyilosine)

DRX : Diffraction des rayons X

DTPMP : Diéthylènetriaminepenta(méthylène phosphonic acid)

EDTMP : Ethylènediaminetétraméthylène Phosphonate

FDG : Fluorodéoxyglucose

HEDEP : Hereditary Eye Disease Enrichment Panel

HPV : Virus de papillome humain

HSV : Herpès Simplex infection de l'adénovirus

MEB : Microscopie électronique à balayage

NTMP : Nitriolotris(méthylène phosphonic acid)

RMN : Résonance magnétique nucléaire

SAA : Spectroscopie d'absorption atomique

SM : Samarium

USEPA : United States Environmental Protection Agency

VZV : Virus Varicelle Zona

XPS : Spectrométrie photoélectronique X

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Les principaux facteurs de corrosion.....	14
Tableau III.1 : Évaluation de l'efficacité inhibitrice à partir des mesures gravimétriques pour l'acier dans 0,5M HCL avec addition de la molécule inhibitrice à différentes concentrations.....	48
Tableau III.2 : Variation de l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans 0,5M HCl en absence et en présence d'inhibiteur à différentes concentrations par la méthode d'analyse spectroscopique d'absorption atomique	50
Tableau III.3 : Paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier dans 0,5M HCl en absence et en présence d'inhibiteur à différentes concentrations et à température ambiante..	53
Tableau III.4 : Variation de l'efficacité inhibitrice par EIS de l'acier dans 0,5M HCl en présence d'inhibiteur à différentes concentrations et à températures ambiante	55
Tableau III.5 : Effet de la température sur l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans 0,5M HCl en présence d'inhibiteur à la concentration optimale (10 ⁻³ M) à différentes températures	59
Tableau III.6 : Valeurs de K_{ads} et de ΔG°_{ads} de l'inhibiteur à concentration optimale pour l'acier dans 0,5M HCl à différentes températures.....	62
Tableau III.7 : Paramètres d'activation pour la dissolution de l'acier dans 0.5HCl en absence et en présence de la concentration optimale en inhibiteur à différentes températures	64
Tableau III.8 : Effet de la température sur l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans 0,5M HCl en présence d'inhibiteur à la concentration optimale (10 ⁻³ M) à différentes températures	65
Tableau III.9 : Variation de l'efficacité inhibitrice par EIS de l'acier dans 0.5M HCl en absence et en présence de la concentration optimale en inhibiteur	67
Tableau III.10 : Variation de l'efficacité inhibitrice et de la vitesse de corrosion de l'acier en fonction de la concentration du milieu agressif en absence et présence de 10 ⁻³ M d'inhibiteur	70

Liste des figures

Figure I.1 : La formule de Ciliatine et Homociliatine	3
Figure I.2 : Classes de composés organophosphorés	4
Figure I.3 : La formule Général de l'ester d'acide phosphonique	5
Figure I.4 : Formule de l'acide phosphonique et celle du phosphonate.....	5
Figure I.5 : Acide 2-aminoéthylphosphonique (AEP)	6
Figure I.6 : Aminophosphonates utilisés fréquemment	8
Figure I.7 : Alaphosphine (A) - Fosinopril (B).....	9
Figure I.8 : Didésoxynucléosides.....	10
Figure I.9 : la formule de Samarium (^{153}Sm).....	11
Figure I.10 : Corrosion uniforme	15
figure I.11 : Corrosion localisée.....	16
Figure I.12 : Représentation schématique d'une pile de corrosion	17
Figure I.13 : Corrosion sous-contrainte.....	17
Figure I.14 : Corrosion caverneuse	18
Figure I.15 : Corrosion par piqures	18
Figure I.16 : Corrosion au niveau des joints de grains d'une structure métallique.	18
Figure I.17 : Corrosion érosion.....	19
Figure I.18 : Diminution du risque de corrosion sous contrainte d'un boulon, contrainte locale élevée (A) et contrainte locale peu élevée (B)	20
Figure I.19 : Protection cathodique par courant imposé	21
Figure I.20 : Protection anodique par courant imposé	21
Figure I.21 : Types des revêtements protecteurs	22
Figure I.22 : Classification des inhibiteurs de corrosion.....	24
Figure I.23 : Formation des couches barrières cathodiques et anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.....	26

Figure I.24 : Mécanismes d'adsorption d'inhibiteurs cathodique et anodique.....	27
Figure II.1 : Suivi du potentiel-schéma.....	37
Figure II.2 : Première méthode de Stern.....	38
Figure II.3 : Tracé pour la détermination de la résistance de polarisation.....	40
Figure II.4 : Représentation de l'impédance électrochimique en coordonnées de Nyquist (a) et de Bode (b).....	42
Figure II.5 : Circuit électrique équivalent proposer pour l'interface métal/électrolyte lors de l'adsorption d'un film inhibiteur	43
Figure II.6 : Spectrophotomètre d'absorption atomique Thermo scientific de type ICE3500	45
Figure III.1 : Evolution de l'efficacité inhibitrice et de la vitesse de corrosion de l'acier dans 0,5M HCl en absence et en présence d'inhibiteur à différentes concentrations	49
Figure III.2 : Evolution de l'efficacité inhibitrice obtenue par la SAA et de la concentration en ions métalliques dissous dans la solution agressive en fonction de la concentration en inhibiteur.....	50
Figure III.3 : Évolution du potentiel libre de la corrosion de l'acier dans 0.5M HCl en présence et en absence de l'inhibiteur organique à différentes concentrations	51
Figure III.4 : Courbes de polarisation de l'acier dans 0,5M HCl en absence et en présence d'inhibiteur à différentes concentrations et à température ambiante	54
Figure III.5 : Diagrammes de Nyquist de l'acier dans 0,5M HCl en absence et en présence d'inhibiteur à différentes concentrations et à température ambiante	56
Figure III.6 : Variation de la capacité à double couche (C_{dl}) et de l'efficacité inhibitrice (η_{imp}) de la corrosion de l'acier dans 0,5M HCl en absence et en présence d'inhibiteur	57
Figure III.7 : Variation de l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans 0,5M HCl en fonction de la concentration en inhibiteur obtenue par les trois méthodes expérimentales	58
Figure III.8 : Variation de l'efficacité inhibitrice et de la vitesse de corrosion de l'acier dans 0,5M HCl à la concentration optimale en inhibiteur (10 ⁻³ M) et à différentes températures ..	59
Figure III.9 : (A) Tracé de l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption de l'inhibiteur sur l'acier dans 0,5M HCl en présence la concentration optimale en inhibiteur à différentes températures, (B) Tracé d'Arrhenius pour la vitesse de corrosion C_r de l'acier dans	

0,5M HCl en absence et en présence de la concentration optimale en inhibiteur à différentes températures, (C) Tracés des états de transition pour la vitesse de corrosion Cr de l'acier dans 0,5M HCl en absence et en présence de la concentration optimale en inhibiteur à différentes températures.....62

Figure III.10 : Courbes de polarisation de l'acier dans 0,5M HCl en absence et en présence de la concentration optimale en inhibiteur à différentes températures.....66

Figure III.11 : Evolution de la densité de courant et de l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans 0,5M HCl en présence de la concentration optimale en inhibiteur en fonction de la température66

Figure III.12 : Diagrammes de Nyquist de la corrosion de l'acier dans 0,5M HCl en absence et en présence de la concentration optimale en inhibiteur à différentes températures.....68

Figure III.13 : Evolution de l'efficacité inhibitrice et de la capacité de la double couche obtenue par EIS de l'acier dans 0,5M HCl en présence de la concentration optimale en inhibiteur à différentes températures..... 69

Figure III.14 : Evolution de l'efficacité inhibitrice et de la vitesse de corrosion de l'acier en fonction de la concentration du milieu agressif en absence et en présence d'inhibiteur..... 70

Table des matières

Introduction.....	1
-------------------	---

Chapitre I : Généralités

I.1 Les phosphonates.....	5
I.1.1 Généralités sur les phosphonate.....	5
I.1.2 Définition des Phosphonates.....	7
I.1.3 Propriétés des Phosphonates.....	8
I.1.4 Domaine d'application des Phosphonates.....	9
I.1.5 Toxicité.....	13
I.1.6 Biodégradabilité.....	13
I.1.7 Comportement environnemental.....	14
I.2 La corrosion.....	15
I.2.1 Définition de la corrosion.....	15
I.2.2 Type de corrosion.....	15
I.2.3 Les facteurs influençant la corrosion.....	16
I.2.4 Mécanismes de corrosion.....	16
I.2.5 Les formes de corrosion.....	17
I.2.6 Vitesse de corrosion.....	21
I.2.7 Moyens de protection contre la corrosion.....	21
I.3 Les inhibiteurs de corrosion.....	24
I.3.1 Historique.....	24
I.3.2 Définition d'un inhibiteur de corrosion.....	25
I.3.3 Propriétés et conditions d'utilisation d'un inhibiteur de corrosion.....	25
I.3.4 Les classes d'inhibiteurs.....	26
I.3.5 L'efficacité d'un inhibiteur de corrosion.....	30
I.3.6 Domaines d'application des inhibiteurs.....	30

Références bibliographiques

Chapitre II : Méthodes et matériels utilisés

II.1 Techniques expérimentales d'étude de la corrosion.....	39
II.1.1 Dispositif expérimental et cellule électrochimique.....	39
II.1.2 Milieu électrolytique.....	39
II.2 Méthodes d'étude de l'inhibition de la corrosion.....	40
II.2.1 Méthode gravimétrique (ou pondérale).....	40
II.2.2 Méthode électrochimique.....	41
II.2.2.1 La chrono-potentiométrie (Evolution du potentiel libre en fonction du temps...)	41
II.2.2.2 Tracés des courbes de polarisation.....	42
II.2.2.3 Méthode des droites de Tafel.....	43
II.2.2.4 Evolution de la résistance de polarisation (R_p).....	44
II.2.2.5 Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	45
II.2.3 Techniques expérimentales spectroscopiques.....	49
II.2.3.1 Spectroscopie d'absorption atomique (SAA).....	49

Références bibliographiques

Chapitre III : Présentation des résultats et discussion

III.1. Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration en inhibiteur.....	53
III.1.1. Étude chimique (perte de poids).....	53
III.1.1.1 Étude gravimétrique et méthode spectroscopique d'absorption atomique.....	55
III.1.2 Étude électrochimique de l'efficacité inhibitrice.....	57
III.1.2.1 Suivi de la variation du potentiel libre de corrosion au cours du temps.....	57
III.1.2.2 Mesure des courbes de polarisations et de la résistance de polarisation linéaire autour de E_{corr}	58
III.1.2.3 Mesures des impédances électrochimiques.....	60
III.2 Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la température.....	64
III.2.1 Étude chimique de perte de poids.....	64
III.2.1.1 Isothermes d'adsorption.....	66
III.2.1.2 Paramètres d'activation thermodynamique.....	69

III.2.2 Mesures des courbes polarisations et de la résistance de polarisation linéaire autour d'E _{corr}	70
III.2.3 Mesures des impédances électrochimiques.....	73
III.3 Effet de la concentration du milieu agressif en présence de l'inhibiteur.....	75
Références bibliographiques	
Conclusion.....	81
Résumé	

Introduction

La corrosion des métaux peut provoquer de nombreuses catastrophes et problèmes dans les équipements industriels, tels que la détérioration des pièces métalliques, tuyauterie et réservoirs de stockage pouvant provoquer un incendie, une explosion ou une défaillance. La corrosion est un mode d'endommagement lent et progressif qui a conduit à plusieurs accidents industriels majeurs dans le passé.

La corrosion est l'effondrement d'une structure métallique en raison de l'interaction avec l'environnement. Il s'agit d'une réaction électrochimique qui se produit à la surface du métal, qui entraîne des modifications des propriétés physiques, chimiques, mécaniques ou électromagnétiques, ou certains d'entre eux ou le tout à la fois [1].

Bien que l'apparition de la corrosion des matériaux et de la dégradation de l'environnement semble inévitable, elle peut certainement être évitée dans une large mesure d'une manière ou d'une autre. Non seulement pour réduire les coûts, mais aussi pour un environnement plus sûr.

L'utilisation d'inhibiteurs est considérée comme le meilleur moyen de contrôler la corrosion des métaux et alliages car elle est simple et peu coûteuse. Les inhibiteurs sont des molécules minérales ou organiques ajoutées en petite quantité, dans le milieu agressif permettent de réduire sensiblement la corrosivité du milieu en interférant directement sur la réaction de corrosion [2]. Dans ce travail, nous nous intéressons beaucoup à l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion, devenus une condition nécessaire pour limiter la corrosion des matériaux métalliques. Cependant, les méthodes utilisées pour inhiber la corrosion (chimiques et électrochimiques) doivent être évaluées en fonction de paramètres spécifiques du système, car les mesures préventives utilisées avec succès dans un environnement peuvent être nuisibles ou inefficaces dans d'autres conditions.

L'objectif principal de ce présent travail est d'étudier l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans une solution aqueuse d'HCl à 0,5M par un nouveau composé dérivé du phosphonate. Cette molécule doit répondre à un certain nombre d'exigences, elle doit limiter la dissolution du métal, ne pas retarder l'action de l'acide sur les impuretés, être efficace à faibles concentrations et être le moins toxique possible.

L'inhibition de la corrosion au moyen de ces composés organiques résulte de leurs adsorptions à la surface du métal. Ces phénomènes d'adsorption peuvent être décrits par deux principaux types d'interaction, à savoir l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Dans *le chapitre I*, nous avons présenté une approche bibliographique sur les phosphonates, la corrosion de l'acier et son inhibition.

Le chapitre II décrit les méthodes d'étude permettant de suivre le phénomène de corrosion à savoir la méthode gravimétrique et électrochimique. Les conditions expérimentales mises en œuvre dans cette étude y sont également présentées.

Pour finir, *le chapitre III* est consacré, d'une part à l'influence de la température et de la concentration en inhibiteur sur l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier en milieu acide 0,5M HCl par le biais de la méthode gravimétrique (perte de poids). Et d'autre part, cette étude comprend l'influence de l'inhibiteur sur les réactions anodiques et cathodiques de la corrosion à l'aide de différentes techniques électrochimiques telles que les courbes de polarisations potentiostatique et la spectroscopie d'impédance électrochimiques.

Références bibliographiques

- [1] Yekhlef R. (2018). Synthèse De Nouveaux Composes De L'acide Phosphonique Et Mise En Évidence De Leur Acidite, Affinité De Chélation Et De Leurs Propriétés Inhibitrices De Corrosion [Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas - Sétif 1].
- [2] Normad B., Balland B. (2004). Prévention et lutte contre la corrosion, une approche scientifique et technique. Presses polytechniques, 2.

Chapitre I :

Généralités

I.1 Les phosphonates :

I.1.1 Généralités sur les phosphonates:

Le phosphore est l'un des éléments les plus courants sur terre avec 0,04% du nombre total d'atomes de la croûte terrestre, un seul isotope est connu stable [1]. Les gisements de phosphate sont principalement découverts sous les formes suivantes : Roche phosphatée ou apatite, composition du minerai :



Le phosphore joue un rôle important dans la biochimie et entre également dans la composition en lipide, acide nucléique ou tissu osseux. La majeure grande partie des composés organophosphorés sont en fait des dérivés de l'acide phosphorique H_3PO_4 . C'est pourquoi les composés naturels avec des liaisons phosphore-carbone sont très rares dans la nature, et leur découverte ne peut être retracée qu'aux années soixante.

La première illustration isolée de ce type de composés était la ciliatine 1 trouvée dans la flore de moutons de ruminale [3]. Ce composé est biologiquement intéressant en vue de ses propriétés neuro-modulatrices et démontrent être un inhibiteur β -alanine et de la taurine dans le cortex cérébral. Son homologue de niveau 2 (homociliatine) synthétique, est également actif dans le système nerveux central [4].

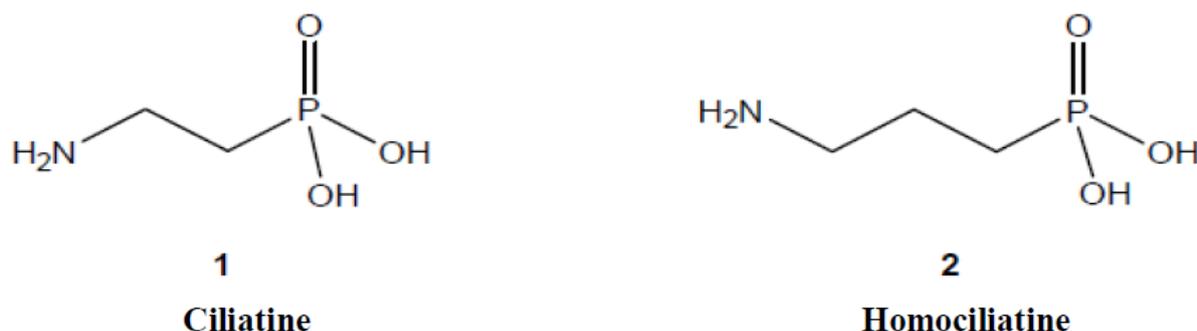


Figure I.1 : La formule de Ciliatine et Homociliatine

- **Composé organophosphoré :**

Il s'agit d'un type de composé organique avec un atome de phosphore directement connecté à un carbone. Les composés d'intérêt biologique, comme l'ADN, particulièrement important en biochimie, ne sont pas des composés organiques du phosphore, ils ne

contiennent pas de liaisons carbonées et sont uniquement des mono-, di- et triphosphates. Le ténofovir est un organophosphoré, tandis que le désoxyadénosine monophosphate n'est pas un organophosphate.

- **Propriétés générales :**

En solution, ces composés existent sous une forme équilibrée de deux formes Tautomères :

1. Une forme pentavalente tetra-coordonnée (forme phosphonate)
2. Une forme trivalente tri-coordonnée (forme phosphite)

La forme phosphonate est majoritaire dans cet équilibre, elle détermine globalement le comportement chimique de ces composés. Toutefois, l'équilibre peut être redirigé vers la forme phosphite en présence d'une base (pyridine ou triéthylamine) Par un réactif approprié (tel qu'un agent de silylation) ou Consommez dans une autre réaction. Grâce à cette caractéristique, les H-phosphonates additionnent la chimie des composés du phosphore III et du phosphore V.

- **Classes de composés organophosphorés :**

Les composés organiques du phosphore sont divisés en différentes classes en fonction du degré d'oxydation du phosphore et de la nature des substituants, de la présence d'atomes d'oxygène ou d'autres chalcogènes (Figure I.2).

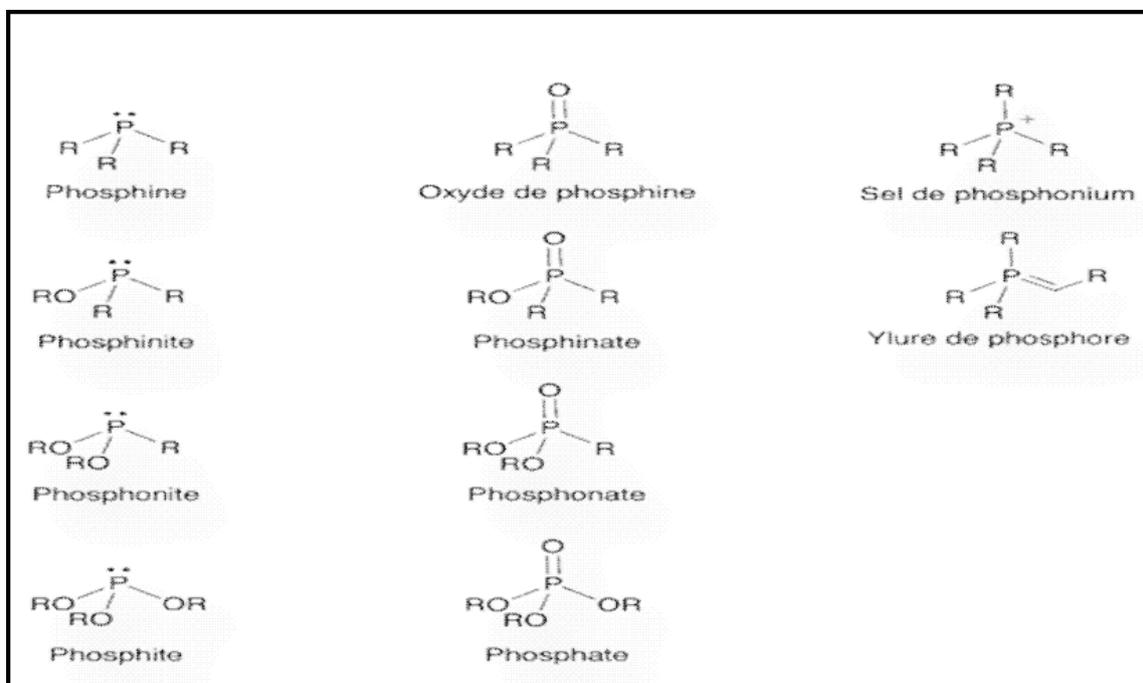


Figure I.2: Classes de composés organophosphorés

I.1.2 Définition des phosphonates :

Les phosphonates phosphoniques ou acides phosphoniques sont des composés organiques contenant C-PO(OH)₂ ou groupes C-P(OR)₂ R1, R2 et R3 représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ou un groupe aryle (Figure I.3).

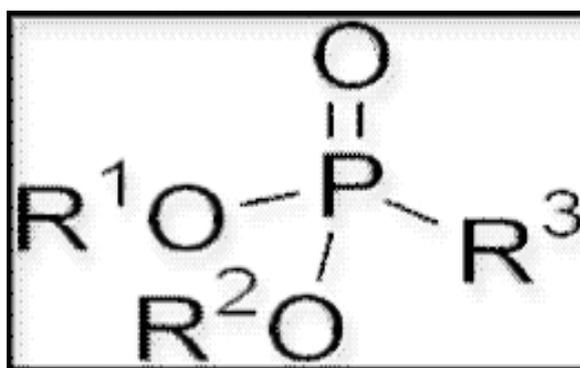


Figure I.3 : La formule générale de l'ester d'acide phosphonique

Ceux-ci sont dérivés de l'acide phosphonique (Figure I.4), à l'inverse des phosphates, ils ont tendance à former des liaisons P-C-P, ce qui les rend résistants à l'hydrolyse [5,6].

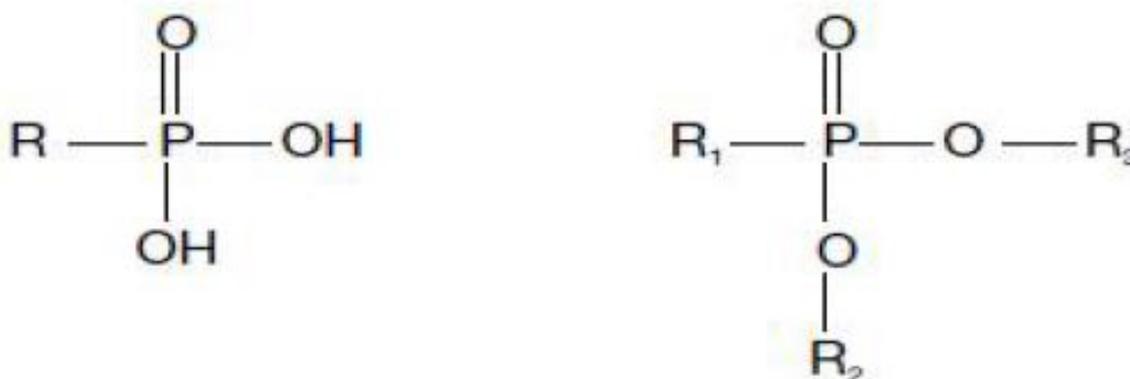


Figure I.4 : Formule de l'acide phosphonique et celle du phosphonate

La synthèse de l'étidronate, toujours utilisée en médecine, a été réalisée par Adolf Von Baeyer et Août Wilhelm von Hoffmann en 1897. L'introduction de groupements amine dans la molécule -NH₂-C-PO(OH)₂ augmente la capacité de liaison des métaux du phosphonate. La teneur en métal augmente avec le nombre de groupes acide phosphonique. Les phosphonates sont très solubles dans l'eau, tandis que l'acide phosphonique n'est que

faiblement soluble. Les phosphonates ne sont pas volatils et difficiles à dissoudre dans les solvants organiques [7].

- **Les phosphonates naturels :**

Les composés ayant une liaison de carbone-phosphore dans leur structure sont rares parmi les produits naturels. Jusqu'à présent, seuls une vingtaine de phosphonates naturels ont été isolés et caractérisés. Ces molécules sont extraites non seulement de micro-organismes, mais également d'animaux terrestres et aquatiques. Cette rareté les rend uniques car la plupart d'entre eux ont des activités biologiques importantes et intéressantes. Il convient de noter que des propriétés antibactériennes, antivirales, antibiotiques, pesticides ou anticancéreuses ont été observées dans plusieurs composés de ce type. Leurs activités sont associées aux liaisons CP qui sont de nature relativement inerte mais elles sont également liées à la similitude physique entre les acides phosphoniques, les phosphates et les acides carboxyliques. Cette dernière propriété expliquerait leur aptitude à inhiber plusieurs processus enzymatiques [8, 9].

Le premier composé naturel isolé pour contenir une liaison CP est l'acide 2-aminoéthylphosphonique (AEP) (Figure I.5). Il a été isolé d'un protozoaire (organisme unicellulaire) pour la première fois en 1959. C'est l'un des phosphates les plus abondants. En effet, depuis sa découverte, il a été isolé de plusieurs autres sources différentes (invertébrés marins, microorganismes, humains) [10].

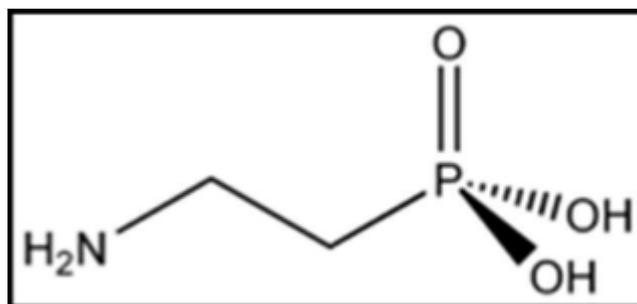


Figure I.5: Acide 2-aminoéthylphosphonique (AEP)

I.1.3 Propriétés des phosphonates :

Les phosphonates caractérisés par la présence d'un groupe C-PO₃-H₂ sont des composés phosphores organiques. Ils possèdent les propriétés suivantes :

- Une solubilité élevée dans l'eau, non volatile et insoluble dans les solvants organiques.
- Effet critique de formation de cristaux de sels.
- Capacité à séquestrer des ions métalliques.

- Moins nuisible pour l'environnement.
- Biodégradable dans le sol, qui libère du phosphate.
- Une capacité de dispersion des particules.
- Grande stabilité dans les conditions chimiques extrêmes.
- Grande activité biologique.
- Les phosphonates sont des agents chélatants efficaces, fortement liés à des ions métalliques di et trivalents, la stabilité des complexes métalliques augmente avec le nombre croissant de groupes de phosphonate.

I.1.4 Domaine d'application des phosphonates :

- **Inhibiteur en corrosion :**

Les phosphonates sont des inhibiteurs organiques et leurs effets peuvent être :

- Formation d'un phosphonate de calcium avec les ions Ca^{2+} et précipitation sur les cathodes.
- Élimine le risque de dépôt de CaCO_3 sur la surface de l'acier dans des conditions environnementales peu corrosives ($\text{pH} > 8$), mais sans agents chélatants, le risque de corrosion cavernueuse est provoqué par un dépôt isolé de CaCO_3 .
- Utilisé comme additif anticorrosion dans la peinture [11].

- **Détergent:**

Le phosphonate entre dans l'industrie des détergents en tant qu'agent chélatant du calcaire. Ce sont des composés hautement solubles dans l'eau avec une forte capacité de chélation.

Très souvent utilisés comme adjuvants pour les zéolithes, leurs propriétés sont diverses : Performances d'adoucissement, performances de dispersion des poussières, stabilisation au perborate (agent de blanchiment), stabilisation au sel de calcium.

Ils agissent comme « stabilisateurs de peroxyde de blanchiment » en chélatant les métaux qui peuvent désactiver les peroxydes.

Ils sont utilisés comme agents chélateurs, inhibiteurs de tartre et Stabilisateur de blanchiment [12].

- **Traitement de l'eau :**

Les phosphonates utilisés dans le traitement de l'eau comme inhibiteurs de tartre peuvent retarder ou empêcher la précipitation du carbonate de calcium et sont utilisés comme inhibiteurs de corrosion pour les circuits de refroidissement ouverts [13].

- **Industrie pétrolière :**

Forage, exploitation minière, raffinage, transport et installation Magasin.

Dans les industries des pâtes, papiers et du textile.

- **Industrie alimentaire :** [14]

L'effet fongicide des phosphonates a été prouvé dans de nombreux pays (en revanche, ils n'ont aucun effet fertilisant), mais leur mode d'action est controversé :

- Effet direct pour inhiber la croissance des champignons dans les plantes.
- Effet indirect : les phosphonates peuvent améliorer les capacités de défense naturelle des plantes, en particulier les alexines végétales.

Aujourd'hui, les aminophosphonates sont utilisés chaque jour dans de multiples industries [15, 16]. Par exemple: Le **Buminafos** utilisé comme régulateur de croissance des plantes dans l'industrie agrochimique. L'herbicide glyphosate (Round up ©) est le pesticide le plus utilisé dans le monde, et c'est aussi un acide aminophosphonique. Le **Fyrol6** © est utilisé comme retardateur de flamme dans divers dessins de matériaux (Figure I.6).

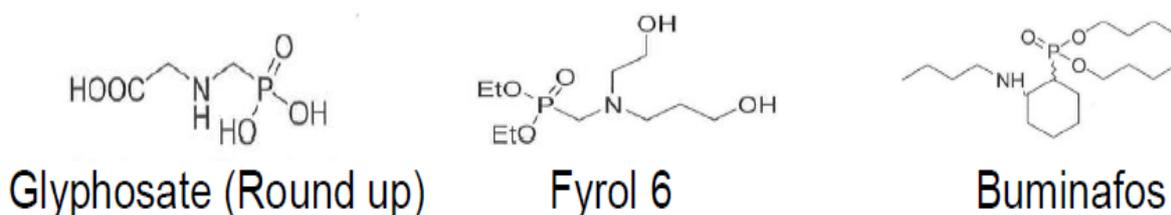


Figure I.6 : Aminophosphonates utilisés fréquemment

- **Dans la biologie :**

En raison des différentes actions biologiques des acides aminophosphoniques, ces derniers ont fait l'objet de recherches accrues dans les domaines de la médecine, de la chimie bio-organique et de la chimie organique durant la dernière décennie [17] :

- Certains aminophosphonates semblent être importants dans les phases du métabolisme des protéines et d'acides aminés tel que l'acide α -aminoéthylphosphonique (AEP) [18].
- L'antibiotique alafosfaline (A) bloque la synthèse de la paroi bactérienne en inhibant le racémate d'alanine [19].
- L'acide α -aminoéthylphosphonique a été utilisé comme médiateur dans la synthèse des inhibiteurs de protéases [20].

Du fait de la forme tétraédrique de l'unité phosphoramidique qui imite l'état de transition de la réaction d'hydrolyse de la liaison carboxamide [21], un inhibiteur synthétique de ce type,

le fosinopril (B) est considéré comme un antihypertenseur car il stoppe la conversion de l'angiotensine I en angiotensine II en inhibant l'enzyme de conversion [22].

- Peuvent être utilisés comme anticorps catalytiques « haptènes » [23].

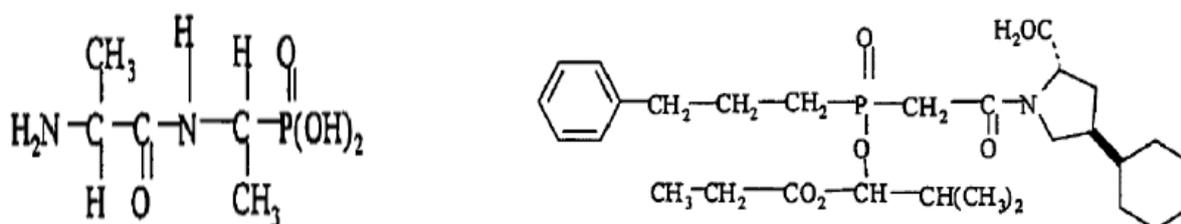


Figure I.7 : Alaphosphine (A) Fosinopril (B)

Les aminophosphoniques, ainsi que le polyaminopolyphosphonic structuralement complexe, des acides ont été reconnus comme des ligands en grande partie capables de former des complexes stables avec une très grande variété d'ions métalliques [24]. Ses propriétés de séquestration ont fait l'objet de plusieurs études, quant à son application comme agent de chélation utilisé pour l'élimination des ions métalliques toxiques à l'égard de l'environnement ainsi que la construction de systèmes qui offrent une compréhension médicale appropriée de cations du métal désiré par les organismes [25,26]. L'interaction directe de ligands faite spécifiquement avec les ions métalliques est ainsi généralement une ligne de base d'activité en tant qu'inhibiteurs de métallo-enzymes [27,28], notamment comme des inhibiteurs de métalloprotéases efficaces [29,30].

Adapter le Polyaminoalkanes avec l'acide du methylphosphonic, la moitié qui agissent comme des chélateurs métalliques puissants ont trouvé l'application comme des agents anticorrosifs, des additifs pour le lavage des poudres et des agents de durcissement du ciment régulateur [31,32]. Ce type de complexe peut être aussi utilisé comme des métallo-récepteurs en médecine et en sciences de l'environnement. La conception et la synthèse de ligands capables de lier des ions métalliques par unité d'amines et donc à partir de groupes phosphonate déprotonated non coordonnés pouvant résulter des récepteurs métalliques capables de réagir réciproquement avec des groupes d'acides aminés chargés positivement, les peptides ou les hydrates de carbone. De plus, des ions paramagnétiques sont introduits dans une telle molécule puis vont déclencher des interactions entre des molécules sensibles à certaines molécules biologiques qui pourraient conduire à une expansion du signal dans le spectre RMN ou à des changements de fluorescence [33].

Ce sont des agents qui lient étroitement di et les ions métalliques trivalents, empêchant ainsi les précipités insolubles (échelle) et éliminant leurs propriétés catalytiques efficaces. Ils sont stables dans des conditions difficiles.

- **Dans la médecine et la pharmacologie :**

Les nucléosides de phosphonate ont été largement utilisés comme agents antiviraux puissants, plus de 40 médicaments nucléosides dans la chimiothérapie antivirale sont maintenant utilisés. Parmi ceux-ci, plus de la moitié sont utilisés pour traiter le syndrome d'immunodéficience acquise par le SIDA [34]. Comme le ddC (2',3'-didésoxycytidine), le ddl (2',3'-didésoxyinosine) et l'AZT (2'-azido-3'-désoxythymidine) l'Adéfovir, le Ténofovir et la Didanosine, ils inhibent l'inverse de la transcriptase nécessaire à la réplication virale.

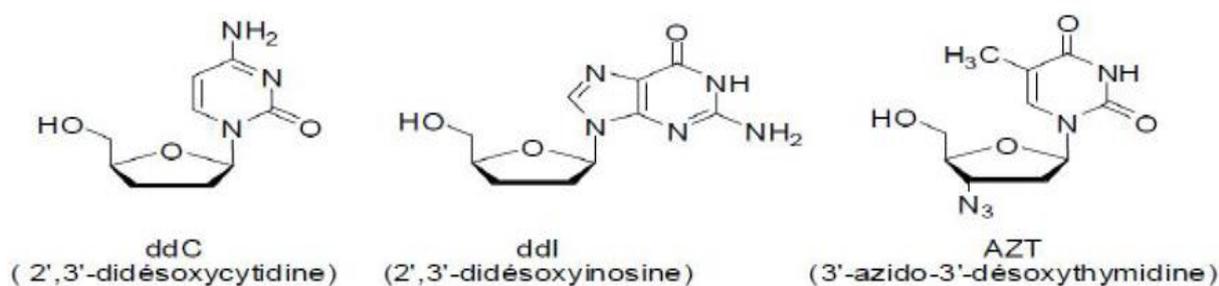


Figure I.8 : Didésoxynucléosides

- **Influenza (grippe) :**

La ribavirine et le FDG [35] sont les deux composés de structure nucléosidique qui ont montré l'activité la plus forte contre ce type d'infection.

Virus de papillome humain (HPV): Infections de l'adénovirus: Herpès simplex (HSV) et virus varicelle zona (VZV) – Poxvirus(5) [36].

Les phosphonates sont également de plus en plus utilisés pour traiter les troubles associés à la formation des os et le métabolisme du calcium.

En outre, ils servent comme des transporteurs de radionucléides dans les traitements de cancer des os (Samarium-153-éthylène diamine tétraméthylène phosphonate).

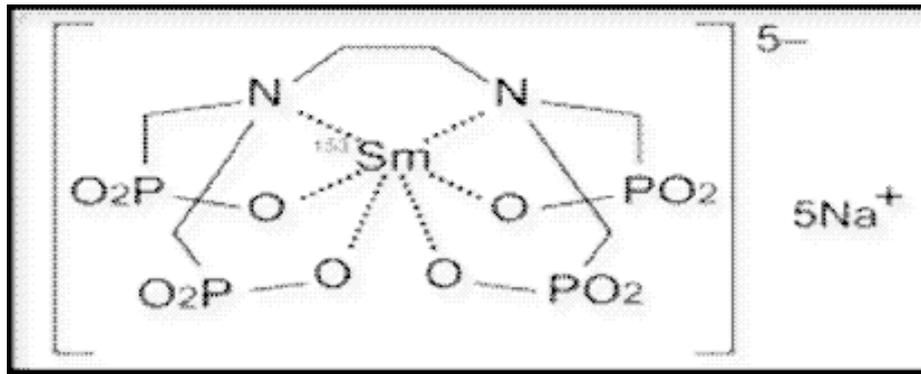


Figure I.9 : la formule de Samarium (^{153}Sm)

Le Samarium (^{153}Sm) (Figure I.9) lexicodronam (nom chimique Samarium-153-éthylènediamine tétraméthylène phosphonate, abrégé Samarium-153 EDTMP, nom commercial Quadramet), s'agit d'un complexe d'un radio-isotope d'élément Samarium lanthanide avec un chélateur EDTMP. Il est utilisé pour traiter la douleur lorsque le cancer s'est répandu dans l'os [37, 38].

I.1.5 Toxicité :

Des tests montrent que la toxicité des phosphonates est très faible. Pour les organismes aquatiques, la CE50 (concentration efficace) est comprise entre 11000 mg/l et 0,42 mg/l, tandis que la concentration moyenne de phosphonate dans les eaux de surface européennes est de 0,25 µg/l. De plus, le facteur de bioconcentration chez les poissons est très faible. Les phosphonates sont difficiles à absorber par le tractus gastro-intestinal et la dose absorbée est principalement excrétée par les reins. Pour l'homme, la toxicité de la phosphonate est également très faible, et ils peuvent même être utilisés dans des compositions pharmaceutiques [39].

I.1.6 Biodégradabilité :

Les bactéries naturelles jouent un rôle important dans la dégradation des phosphonates [40]. En raison de la présence des phosphonates normaux dans l'environnement, les bactéries ont développé leur capacité à les métaboliser comme source de nutriments.

Certaines bactéries utilisent les phosphonates comme source de phosphore afin de croître.

Les aminophosphonates peuvent également être employés en tant que source unique d'azote par quelques bactéries. Les polyphosphonates utilisés dans l'industrie diffèrent considérablement des phosphonates normaux tels que l'acide 2-aminoethylphosphonique, parce qu'ils sont beaucoup plus grands, ils portent une charge négative élevée et sont complexés avec des métaux.

Les tests de biodégradation des boues des stations d'épuration des eaux usées municipales utilisant le HEDP et le NTMP, ces derniers ont montré qu'il n'y avait aucun signe de dégradation.

L'étude de HEDP, NTMP, EDTMP et DTPMP pour les essais standards de biodégradation n'a pas non plus trouvé de biodégradation [41,42].

Cependant, des souches bactériennes qui peuvent dégrader les polyphosphonates aminés et le HEDP dans des conditions limitées en phosphore ont été isolées dans le sol, les lacs, les eaux usées, les boues activées et le compost.

Les phosphonates sont l'une des trois sources de phosphore pour les cellules biologiques (les deux autres sont des phosphates inorganiques et des phosphates organiques).

I.1.7 Comportement environnemental :

En général, les produits chimiques d'une grande solubilité ne s'adsorbent pas sur les sédiments ou sur le sol, cependant, les propriétés de séquestration des phosphonates leur confèrent une forte affinité pour les minéraux du sol. La mobilité du phosphate dans le sol est très faible, ce qui fait que le risque de pollution des eaux souterraines est également réduit. Selon l'USEPA, les phosphonates sont classés dans les substances modérément à légèrement mobiles. L'introduction d'agents chélateurs dans l'environnement peut modifier la distribution des métaux dans le milieu. Les agents complexant peuvent provoquer une désorption active des éléments trace métalliques ou interférer avec le mécanisme naturel d'adsorption, de sorte que les métaux lourds peuvent être mobilisés et devenir bio-disponibles pour les espèces aquatiques et l'homme. Cependant une concentration de phosphonates inférieure à 10 $\mu\text{g/l}$ et la mobilisation des métaux est considérée comme minime [43].

I.2 La corrosion :

I.2.1 Définition de la corrosion :

La corrosion est une dégradation du fait de l'interaction physico-chimique et électrochimique d'un métal sous l'influence de son milieu environnant, ce qui provoque des modifications des propriétés métalliques, et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, son environnement ou son système technique constitué des deux facteurs. La corrosion est dite sèche quand elle s'effectue dans un environnement gazeux, et humide lorsqu'elle a lieu dans des électrolytes liquides [44,45].

I.2.2 Type de corrosion :

Selon la nature de l'environnement, le phénomène de corrosion peut se développer suivant différents processus qui caractérisent chacun un type de corrosion :

- **Corrosion chimique :**

Il s'agit d'une réaction hétérogène non électrolyte qui se produit à l'interface métal/gaz ou métal/liquide, peut être provoquée par un agent atmosphérique (oxygène, humidité, anhydride carbonique, anhydride sulfureux et d'autres produits industriels), exemple : Oxydation de l'acier ordinaire à haute température par l'oxygène de l'air [46].

- **Corrosion électrochimique :**

Le plus souvent, le phénomène de la corrosion est électrochimique puisque les matériaux sont au contact d'électrolytes ou de l'humidité atmosphérique, qui en raison de la condensation, provoque la formation d'un film liquide suffisant pour jouer le rôle d'agent corrosif.

La corrosion d'un matériau métallique provoque le passage partiel ou complet de celui-ci sous forme ionique. Deux réactions différentes se produisent alors sur le métal, créant ainsi une électrode avec des sites anodiques et des sites cathodiques [46].

- **Corrosion biochimique (corrosion bactérienne) :**

Ce type de corrosion fait essentiellement référence à l'attaque bactérienne des canalisations et des réservoirs enfouis, ces bactéries utilisent certains des éléments chimiques du matériau pour le transformer en ion métallique, ou alors sécrètent des produits chimiques qui sont corrosifs vis à vis du métal [46].

I.2.3 Les facteurs influençant la corrosion :

La corrosion dépend d'un bon nombre de facteurs généralement liés les uns avec les autres, suite aux réactions chimiques qui se produisent sur la surface des métaux et des alliages, sous l'influence de l'environnement. Ces facteurs peuvent être d'origine interne ou externe. Ils peuvent être classés en quatre groupes principaux comme le montre le tableau I.1 [47] :

Tableau I.1 Les principaux facteurs de corrosion

Facteurs du milieu Corrosif	Facteurs Métallurgiques	Facteurs définissant les conditions d'emploi	Facteurs dépendant du temps
-Concentration du réactif - Teneur en oxygène - pH du milieu - Température - Pression	- Composition de l'alliage - Procédés d'élaboration - Impuretés - Traitement thermique - Traitement mécanique	- Etat de surface - Forme des pièces - Emploi d'inhibiteur - Procédés d'assemblage	- Vieillessement -Tensions mécaniques - Modification des revêtements protecteurs

I.2.4 Mécanismes de corrosion :

Bien que les formes de corrosion mentionnées ci-dessus soient multiples, les mécanismes de corrosion de base d'un matériau métallique en milieu aqueux ont la même origine qui est de nature électrochimique. Ces mécanismes proviennent d'un ensemble de réactions qui se produisent à l'interface métal/solution impliquant des électrons et des espèces chimiques. Ces réactions d'oxydoréduction se composent de deux réactions partielles : une réaction d'oxydation partielle appelée réaction partielle anodique, et une réaction partielle de réduction dite réaction partielle cathodique. Ces réactions électrochimiques peuvent être décrites de la façon simplifiée suivante :



L'espèce pouvant être réduite devrait être présente en quantités suffisantes dans le milieu. Lorsqu'un métal est mis en contact avec une solution agressive, les comportements pouvant survenir sont cités ci-dessous :

- Corrosion du métal.
- Immunité du métal.
- Passivité du métal.
- Recouvrement du métal par un composé minéral [48].

I.2.5 Les formes de corrosion :

- **Corrosion uniforme ou généralisée :**

Elle fait référence à toute la surface métallique en contact avec l'électrolyte [49]. On parle de corrosion uniforme lorsque toute la surface du métal en contact avec la solution est attaquée de la même manière. Il en résulte une dissolution uniforme de la surface métallique en contact avec l'agent agressif [50]. Cette forme de corrosion du matériau est développée dans des environnements acides ou alcalins.

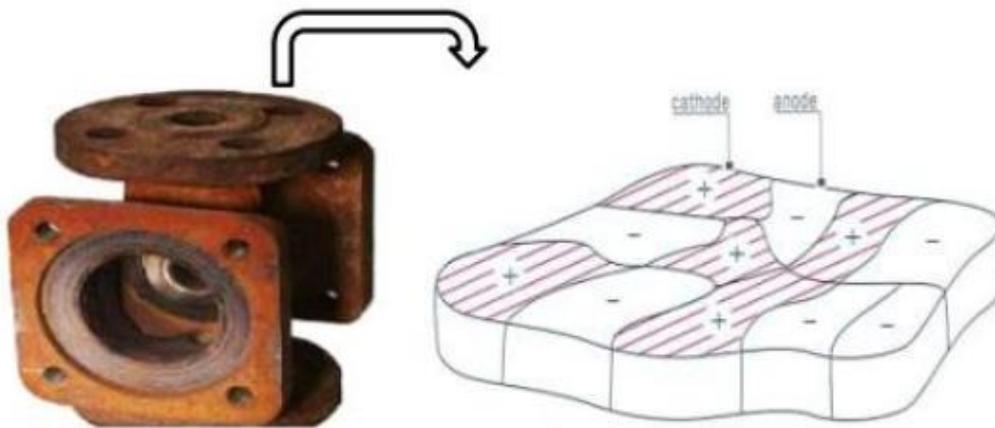


Figure I.10 : Corrosion uniforme

- **Corrosion localisée :**

Contrairement à la corrosion uniforme, celle-ci se produit lorsque le matériau est utilisé en présence d'un environnement par rapport au comportement sélectif. Cette sélectivité

peut avoir de multiples origines tant dans le matériau (phase d'alliage hétéro, présence d'inclusions, protection de la surface par défaut localement, matériau bimétallique) qu'au niveau de l'environnement (variation locale de la composition, valeur du pH ou de la température). Cette forme de corrosion a lieu en plusieurs points sur la surface du matériau [51].



Figure I.11 : Corrosion localisée

- **Corrosion galvanique :**

La corrosion galvanique est initiée lorsque deux matériaux avec des potentiels électrochimiques différents sont en contact avec un électrolyte. Un équilibre est établi et confère au plus noble des deux matériaux un rôle de cathode alors que le second constitue l'anode [52].

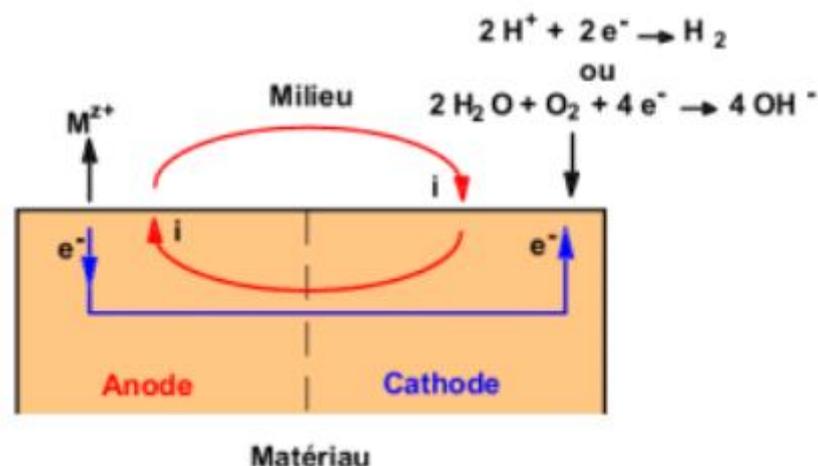


Figure I.12 : Représentation schématique d'une pile de corrosion

- **Corrosion sous-contrainte :**

Attaque ou rupture localisée en raison de l'effet du facteur mécanique et de la corrosion. Action commune de la corrosion et du facteur mécanique [53].



Figure I.13 : Corrosion sous-contrainte

- **Corrosion caverneuse :**

Le phénomène de corrosion caverneuse est presque identique à celui par piqure. En général, il est associé à la présence de petits volumes de solution stagnante dans des trous, sous des dépôts et dans des joints et des fissures. Cette solution s'appauvrit en oxygène et s'acidifie [54].



Figure I.14 : Corrosion caverneuse

- **Corrosion par piqures :**

Ce sont des attaques très ponctuelles, généralement liées à la création d'anodes peu étendues à proximité d'une large cathode, l'attaque fortement située dans les secteurs spécifiques donne de petits puits qui pénètrent dans le métal et entraînent sa perforation [55].



Figure I.15 : Corrosion par piqures

- **Corrosion inter-granulaire :**

La corrosion inter-granulaire est une corrosion sélective au niveau ou à proximité de la limite du grain, tandis que les matériaux restants ne sont pas corrodés. L'alliage se décompose et perd toutes ses propriétés mécaniques. Cette forme de corrosion est due à la présence d'impuretés dans le joint, ou à l'enrichissement (ou à l'appauvrissement) local de l'un des composants, ou bien à la précipitation des phases et combinaisons chimiques au cours d'un traitement thermique (martensite, nitrures, carbures, etc.) [56].

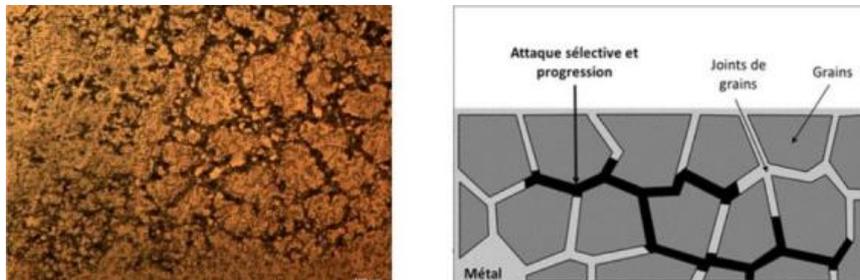


Figure I.16 : Corrosion au niveau des joints de grains d'une structure métallique.

- **Corrosion érosion :**

Cette corrosion est provoquée par le mouvement relatif du fluide corrosif et de la surface métallique, ceci entraîne l'apparition de sillons, vallées, surfaces ondulées, trous ayant un aspect directionnel caractérisé [57].

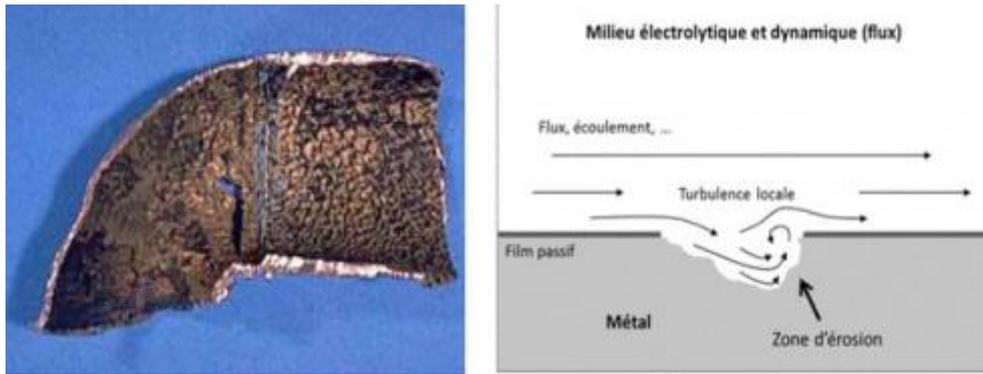


Figure I.17 : Corrosion érosion

I.2.6 Vitesse de corrosion :

La vitesse de corrosion est la vitesse à laquelle un matériau se dissout suite à une action chimique, elle constitue un paramètre important. Elle réfère à la perte d'épaisseur d'un matériau par unité de temps et de surface, son expression s'écrit ainsi :

$$V_{\text{corr}} = \Delta m / S.t$$

Où :

m : différence de masse du matériau avant et après sa dissolution dans le milieu corrosif (mg)

S : surface entière du matériau (cm²)

t : temps d'exposition (heures)

Dans la plupart des applications, une vitesse de corrosion inférieure à environ 0,50mm/an est acceptable [58].

I.2.7 Moyens de protection contre la corrosion :

- **Prévention par une forme adaptée des pièces :**

En spécifiant une forme adaptée aux matériaux, le risque de corrosion peut être réduit car cela peut affecter sa durée de vie de façon déterminante.

La répartition des contraintes dans une seule pièce influence sa sensibilité à la corrosion sous contrainte. De ce fait, annulant la conception des pièces contenant des angles pour éviter la concentration des contraintes comme nous le montre la figure I.18 [59].

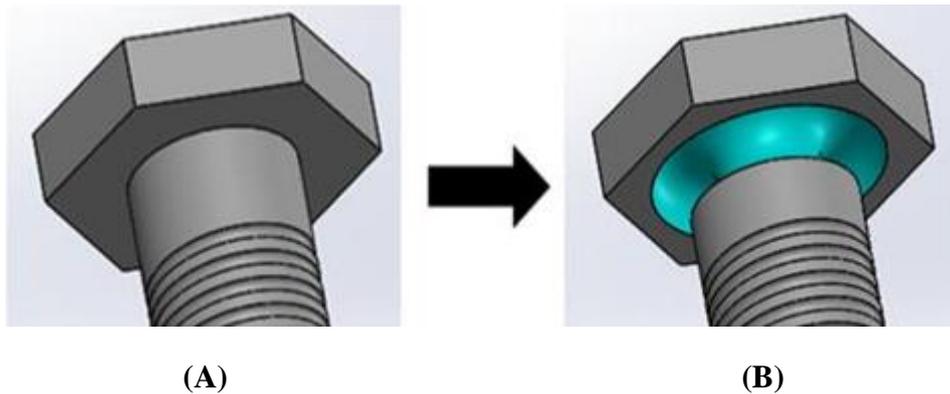


Figure I.18 : Diminution du risque de corrosion sous contrainte d'un boulon, contrainte locale élevée (A) et contrainte locale peu élevée (B) [59].

- **Protection électrochimique (active) :**
- **Protection cathodique :**

En grattant mécaniquement ou par absorption d'ions corrosifs (tels que Br^- , Cl^-), la couche corrosive peut être dissoute en raison de la formation de complexes facilement solubles. Ce type de protection est basé sur le fait que le potentiel de corrosion des métaux est réduit en appliquant un potentiel suffisamment bas pour que la vitesse de corrosion soit négligeable, qui peut provenir du contre-courant de la cathode d'une cellule électrochimique ou d'une alimentation externe. De plus, le niveau de potentiel doit être maintenu en dessous d'une certaine limite pour éviter la dégradation des propriétés mécaniques (fragilisation par l'hydrogène de l'acier à haute résistance) ou du revêtement (décollement / alcalinisation). La protection cathodique est notamment utilisée pour protéger les grandes installations de fer, telles que les installations pétrolières en mer, les navires, les installations chimiques et les conduites de transport souterrains [59].

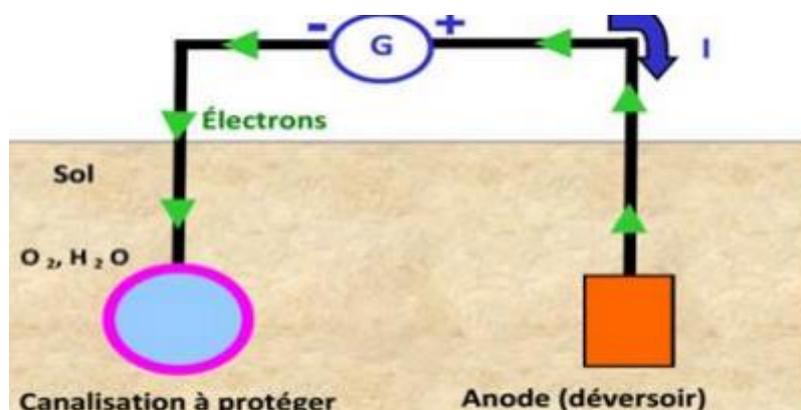


Figure I.19 : Protection cathodique par courant imposé [59].

- Protection anodique :

Le métal peut être protégé de la corrosion en augmentant son potentiel dans le domaine de passivation (ceci peut être réalisé par l'intervention d'oxydation ou l'intervention d'un courant imposé).

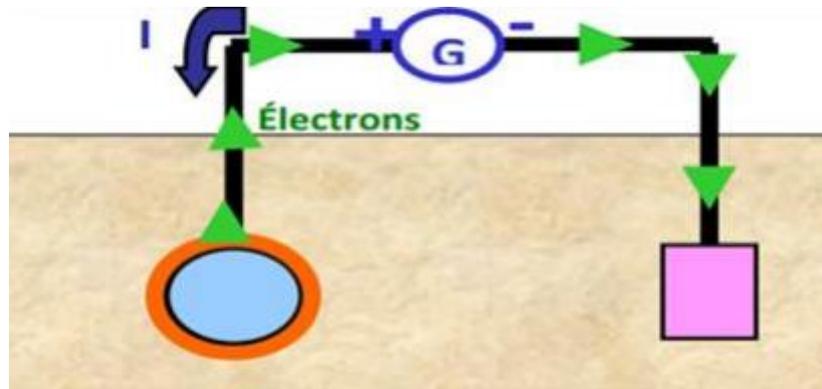


Figure I.20 : Protection anodique par courant imposé [59].

La protection anodique est plus difficile à utiliser que la protection cathodique et ne convient que pour des cas particuliers (existence d'un domaine passif) [59].

• Prévention par un choix judicieux des matériaux :

La méthode la plus couramment utilisée pour lutter contre la corrosion quel que soit sa forme, consiste à sélectionner des matériaux appropriés, nécessitant la prise en compte de nombreux facteurs :

- Domaine d'utilisation.
- Nature et niveau des sollicitations mécaniques et thermiques.
- Traitements sélectionnés.
- Prix et disponibilité des matériaux [59].

• Les Revêtements protecteurs :

Le revêtement de surface est une technique de traitement de plus en plus utilisée, elle consiste à améliorer les propriétés de surface en déposant une couche très fine appelée revêtement, qui agit comme une barrière physique entre le métal et l'environnement agressif pour limiter l'intensité totale de la corrosion, d'accroître la dureté, d'assurer une protection contre la corrosion ou d'améliorer des propriétés physiques spécifiques. En raison des lacunes susceptibles de se produire lors de la pose ou pendant la durée de vie de la structure, ce type de revêtement n'offre pas une protection absolue et définitive. Pour être efficace, le

revêtement appliqué doit satisfaire certains critères, notamment l'adhérence, une bonne résistance aux chocs, une bonne isolation électrique et une stabilité permanente de sa composition chimique [59].

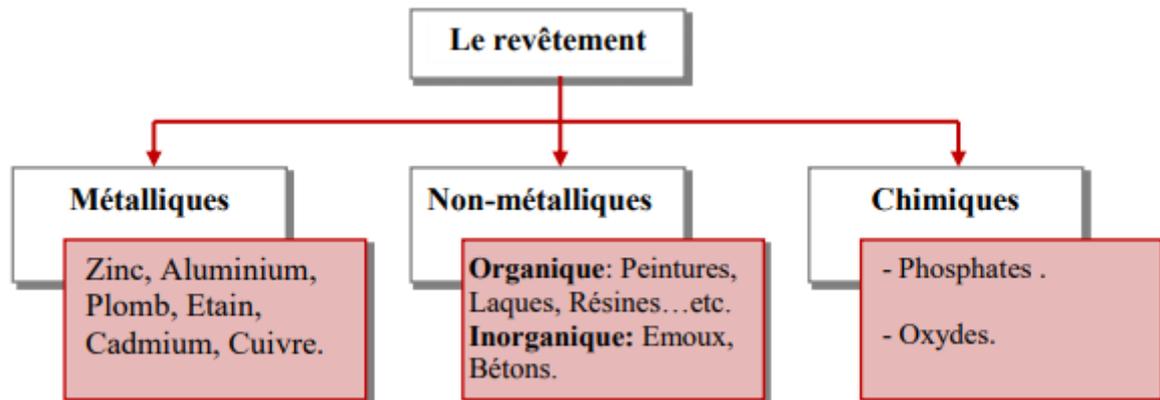


Figure I.21 : Types des revêtements protecteurs [59].

- **Protection par inhibition**

Ci-dessous, vous seront présentées quelques notions à propos des inhibiteurs de corrosion.

I.3 Les inhibiteurs de corrosion :

I.3.1 Historique :

Comme de nombreux autres domaines, il est difficile de déterminer l'origine exacte de l'inhibition considérée comme une technologie distincte. Cependant, quelques décennies en arrière, il a été observé que des dépôts de calcaire formés à l'intérieur des conduites transportant certaines eaux naturelles protégeaient celles-ci, donc au lieu d'agir directement sur les conduites en améliorant sans cesse leurs résistance à la corrosion, Il est plus pratique d'ajuster les concentrations minérales présentes dans les solutions transportées, source des dépôts calcaires «protecteurs» [60].

Dans les années 40, il y'aurait eu moins de 30 articles traitant l'inhibition, dont celui de Waldrip en 1948 évoquant un rapport datant de 1943 concernant la protection contre la corrosion dans les puits de pétrole. Dans les années qui suivirent, de nombreux autres articles firent leurs apparitions, traitant entre autres, l'inhibition dans les domaines de l'aviation, des chaudières, des circuits de refroidissement, des moteurs diesel, des sels de déneigement, des

raffineries de pétrole, des pétroliers...Le nombre important d'articles publiés à ce jour témoigne d'un grand développement technologique en matière d'inhibition [60].

I.3.2 Définition d'un inhibiteur de corrosion :

D'après la norme ISO 8044, un inhibiteur définit toute « *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* » [61].

Un inhibiteur de corrosion est une substance chimique organique ou inorganique que l'on ajoute en petites quantités au milieu corrosif pour protéger le matériau contre la corrosion par action directe ou indirecte sur le milieu ou sur la surface du métal [62, 63].

Un inhibiteur de corrosion doit donc répondre à certaines propriétés fondamentales telles que, réduire la vitesse de corrosion des métaux en conservant ses caractéristiques physico-chimiques, être stable en présence d'autres constituants en particulier vis-à-vis de certains biocides, être stable dans l'intervalle de températures utilisé, être efficace à faible concentration, peu onéreux par rapport aux économies qu'il permet de réaliser et finalement, être compatible avec les normes en vigueur de non-toxicité et de protection de l'environnement [64].

I.3.3 Propriétés et conditions d'utilisation d'un inhibiteur de corrosion :

En pratique, le choix de l'inhibiteur de corrosion à utiliser nous oblige à évoluer vers une solution standard optimale dont l'évaluation est faite selon plusieurs critères de base concernant le cas particulier. Comme l'idéal n'est pas toujours d'accord avec les moyens disponibles ou les caractéristiques techniques des matériaux utilisés, ce choix s'agit généralement d'un compromis due aux paramètres clés d'évaluation des inhibiteurs dans et en dehors de la matrice opérationnelle. En plus de réduire la vitesse de corrosion, une propriété très importante des inhibiteurs est la stabilité (thermique et chimique). Puisqu'un inhibiteur peut être utilisé pour une protection permanente ou temporaire pendant une période critique ou le métal est plus vulnérable à la corrosion, par exemple durant le stockage ou nettoyage, ou lorsque le métal subit un traitement sévère), le choix de l'inhibiteur peut donc dépendre d'une gamme cible de stabilité. En plus des tests préliminaires, et avant d'être sélectionné comme candidat approprié pour les essais in situ, un inhibiteur doit :

- Réduire la vitesse de corrosion d'un métal sans atténuer sur ses propriétés physiques.
- Être efficace à de faibles concentrations.
- Être stable en présence d'autres constituants du milieu et aux différentes températures d'utilisation.
- Avoir un comportement qui n'affecte pas la stabilité d'autres espèces du milieu.
- Être conforme aux normes de toxicité.
- Avoir un bon rapport performance/cou [65].

I.3.4 Les classes d'inhibiteurs :

Il existe plusieurs façons de classer les inhibiteurs de corrosion, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières, et sont regroupées dans le diagramme de la figure I.22. Elles seront détaillées dans les sous-paragraphes suivants [66].

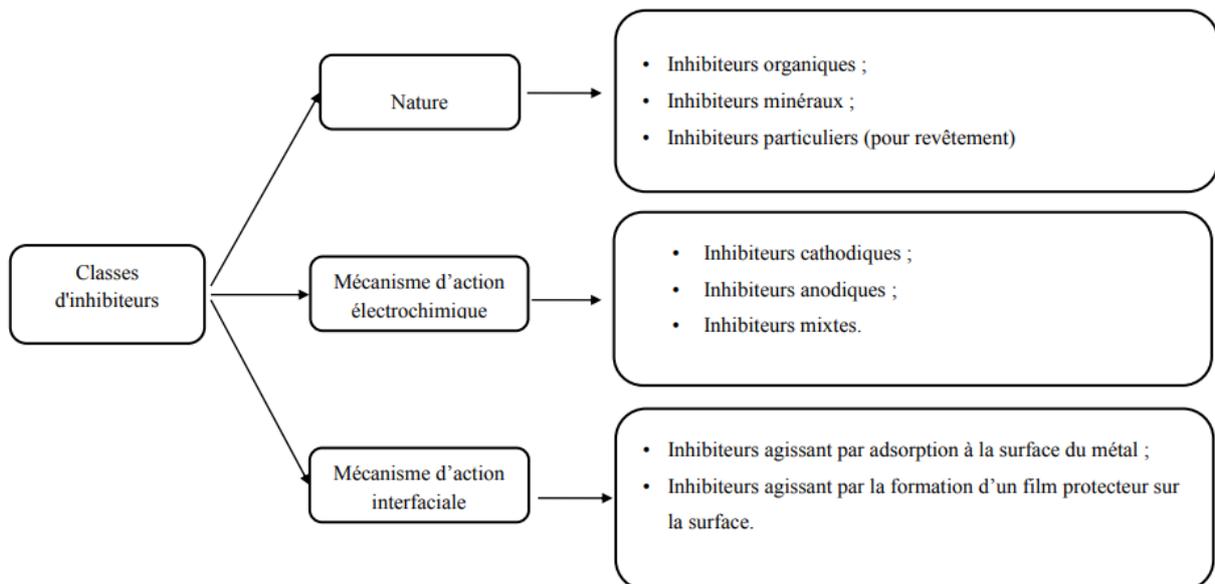


Figure I.22 : Classification des inhibiteurs de corrosion

- **Selon leur nature (composition chimique) :**

- a) **Inhibiteurs organiques :**

En termes d'inhibiteurs de corrosion, les molécules organiques sont promues à un développement plus avantageux, leur utilisation prend actuellement le pas sur les inhibiteurs inorganiques pour une raison d'écotoxicité. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [67]. Leur efficacité est liée à la structure, à la concentration et aux propriétés chimiques de la couche formée dans les conditions

définies. L'action des inhibiteurs organiques résulte de leur adsorption à la surface du matériau. Une fois adsorbés, ils ont une action simultanée pour ralentir les processus anodique et cathodique [68]. À partir d'une molécule "mère" avec une certaine efficacité, il est toujours possible de synthétiser de plus en plus de composés complexes pour améliorer l'efficacité d'inhibition et même améliorer certaines propriétés physiques (solubilité en milieu aqueux ou non aqueux, pouvoir mouillant, température d'ébullition...) [69]. Ils présentent au moins un atome qui leur sert de centre actif pour leur fixation sur des métaux tels que tel que l'azote (amines, ammoniums quaternaires, amides, imidazoles, thiazoles...), l'oxygène (alcools acétyléniques, carboxylates, oxadiazoles...), le soufre (dérivé de la thio-urée, mercaptans, Sul oxydes, thiazoles...) ou le phosphore (phosphorâtes). L'augmentation de la température peut être une des limitations dans l'utilisation de ces produits, car les molécules organiques sont souvent instables à des températures élevées.

b) Inhibiteurs inorganiques :

Les molécules minérales sont généralement utilisées dans des milieux quasi neutres, voir alcalin et rarement acide. Ces composés sont ioniques et les produits qui résultent de leur dissociation dans l'eau sont ceux qui fournissent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations), les chromates, les molybdates, les silicates et les phosphates sont les plus importants inhibiteurs minéraux [70]. À ce jour, l'emploi de la plupart de ces produits est réglementé pour des raisons environnementales, cependant, de nouveaux complexes organiques de chrome (III) et d'autres cations (Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Sr^{2+} , Al^{2+} , Zr^{2+} , Fe^{2+} ...) efficaces contre la corrosion et non toxiques ont été développés [71].

• Selon leur mécanisme d'action :

Il n'y a pas de mode d'action unique pour les inhibiteurs de corrosion. Le même composé a généralement un mécanisme d'action qui dépendra du système de corrosion (métal + solution) dans lequel ce composé est présent. Un inhibiteur est capable d'agir comme une barrière entre le métal et le milieu corrosif et celle-ci peut être préexistante : une couche d'oxyde ou d'hydroxyde déjà formée, auquel les mécanismes impliquent la plupart du temps des processus d'adsorption et le blocage de surface. Le mode d'action peut également être cinétique, l'inhibiteur peut diminuer la vitesse de la réaction cathodique ou de la réaction anodique ou d'agir sur les deux simultanément. L'inhibition peut aussi provenir de la formation d'un composé insoluble qui colmate les zones sensibles et la vitesse de corrosion diminue alors avec le temps.

a) Mécanisme d'action électrochimique :

En ce qui concerne la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut y trouver les inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes. L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide), voir figure I.23 [72].

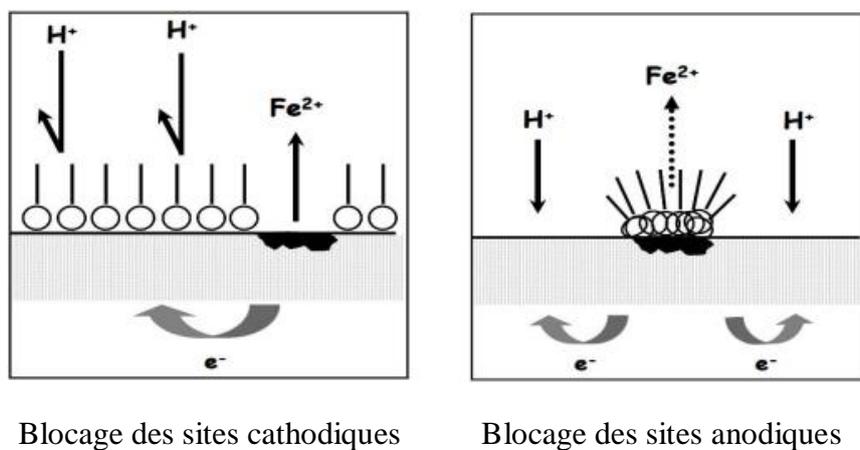


Figure I.23 : Formation des couches barrières cathodiques et anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide

D'après ce mode d'action, on retrouve des inhibiteurs agissant par couplage galvanique avec le métal à protéger. Ce sont des inhibiteurs spéciaux, que l'on trouve presque exclusivement dans les peintures (poudre de zinc, d'aluminium ou de magnésium) jouant le rôle d'anodes [73]. Dans ce cas de protection, ces derniers forment un film sur les surfaces anodiques, empêchant ainsi la réaction électrochimique de dissolution du métal. Ces inhibiteurs anodiques doivent être maniés avec prudence, car si le revêtement ne recouvre pas toute la surface du métal, qu'il est altéré par une rayure ou par une dissolution, ou si la quantité d'inhibiteur est insuffisante pour le restaurer, la partie exposée se corrodera en piqûre profonde plus intense qu'en absence d'inhibiteurs.

b) Mécanismes d'action inter-faciale :

Celui-ci consiste à différencier les inhibiteurs selon le mode de leur fixation sur la surface métallique, soit par adsorption, soit par formation d'un film intégrant souvent les

produits de corrosion du substrat. L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes, des ions ou des molécules viennent se fixer sur une surface solide depuis une phase gazeuse, liquide ou une solution solide. Cette surface a tendance à capter les atomes et les molécules se trouvant à proximité [74].

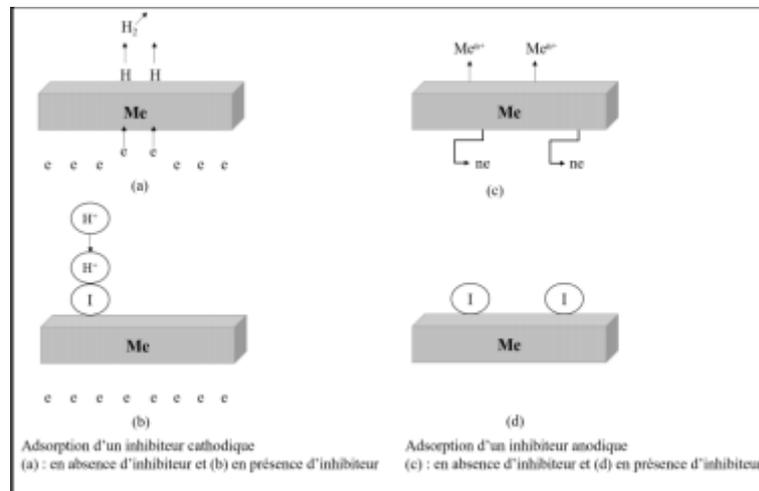


Figure I.24 : Mécanismes d'adsorption d'inhibiteurs cathodique et anodique

Dans ce cas, l'inhibiteur forme une couche unique ou multimoléculaire sur le métal. Généralement, un inhibiteur cathodique est adsorbé sur les sites de réduction cathodique des protons H^+ ou oxygène O_2 . De plus, un inhibiteur anodique s'adsorbe sur les sites anodiques pour empêcher le passage des atomes métalliques en solution (Figure I.24) [75]. Dans le processus d'adsorption de l'inhibiteur sur la surface métallique, différents types de forces peuvent être mises en jeu, y compris la différenciation entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique. La première maintient l'identité des molécules adsorbées et engage des forces de Van der Waals ou des forces électrostatiques [76], cependant, son mécanisme est moins courant que celui de l'adsorption chimique qui s'agit de combiner des électrons entre la partie polaire de la molécule et la surface métallique, générant des liaisons chimiques plus stables basées sur une énergie de liaison plus élevée. La plupart des électrons disponibles sur la molécule inhibitrice proviennent des doublets libres de la fonction de la molécule inhibitrice, tels que l'oxygène, l'azote, le soufre, le phosphore...ect, ou de doubles ou triples liaisons.

Le deuxième mode de fixation des inhibiteurs sur la surface métallique repose sur la formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat, appelée également «inhibition d'interphase». Ce type d'inhibition reflète la formation d'un film tridimensionnel entre les cations métalliques et les molécules inhibitrices [77, 78]. Ces inhibiteurs peuvent être

adsorbés à la fois à l'interface oxyde/électrolyte et peuvent être incorporés dans des couches barrières, par exemple en formant des complexes avec des cations métalliques. Ainsi, ces molécules inhibitrices conduisent à des réseaux homogènes et denses présentant, de ce fait, une faible porosité et une bonne stabilité [79].

I.3.5 L'efficacité d'un inhibiteur de corrosion :

Les expressions les plus souvent employées pour démontrer l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion sont les suivantes:

$$\text{Le taux d'inhibition : } \tau = \frac{U_0 - U}{U_0} (\text{en } \%)$$

$$\text{Le coefficient d'inhibition : } \gamma = \frac{U_0}{U}$$

Où :

U_0 : la mesure de corrosion (perte de masse, intensité de corrosion) en absence d'inhibiteur.

U : la mesure de corrosion en présence d'inhibiteur.

La concentration minimale efficace (CME), ne fait pas référence au comportement du système en absence d'inhibiteur, mais suppose qu'un critère d'efficacité (vitesse de corrosion maximale admissible) ait été défini [80].

I.3.6 Domaines d'application des inhibiteurs :

Il n'existe aucun système d'inhibition universel, chaque domaine doit faire l'objet d'une analyse englobant l'ensemble des matériaux présents, la teneur en sels, le pH, la concentration en oxygène. Les inhibiteurs sont aussi classés selon leur domaine d'emploi [80] :

- En milieu aqueux, les inhibiteurs de milieux neutres sont principalement utilisés pour protéger les circuits de refroidissement et les traitements des eaux (eaux sanitaires, eaux de process industriels, eaux de chaudières...etc.).
- En milieu organique, l'essence et les lubrifiants pour moteurs utilisent une grande quantité d'inhibiteurs de corrosion, ces liquides contiennent généralement des peintures qui sont principalement des pigments inorganiques ou des tanins.

Enfin, les inhibiteurs destinés aux phases gazeuses sont généralement utilisés pour protéger temporairement divers emballages lors du transport et du stockage, instruments de précision, composants électroniques, machines, etc. Les plus courants sont les composés organiques ayant une pression de vapeur élevée, y compris certaines amines. La plupart des inhibiteurs qui peuvent être opérationnels dans des milieux neutres ou alcalins sont des composés inorganiques (mais certains composés peuvent également être efficaces). Deux mécanismes expliquent essentiellement leur action, un mécanisme par lequel l'inhibiteur aide à la formation d'une couche superficielle homogène et protectrice, généralement une couche d'oxyde, et un mécanisme par lequel l'inhibiteur forme un composé insoluble qui colmate les endroits faibles de la couche superficielle préexistante.

Références bibliographiques

- [1] Dubrisay R., Pascal P. (1956). Nouveau traité de chimie minérale. Tome 10, Azote-Phosphore, Eds. Emsevier Masson, Paris, 715- 717.
- [2] a) Burgada R., Bernard D. Actualité Chimique. (1979), 7-23. b) Verkade J G., Quin L. D. (1987). Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis, Organic Compounds and Metal Complexes, Eds. VCH.
- [3] Horiguchi M., Kandatstu M. (1959). Isolation of 2-Aminoethane Phosphonic Acid from Rumen Protozoa. Nature 184, 901–902.
- [4] Cassaigne A., Lacoste A M., Tamari M., Neuzil E. (1975). In vivo incorporation of cytidine-monophosphate-ciliatine into rat liver lipids. Biochimie, Eds. Elsevier Masson, Paris, Vol 57, 97-103.
- [5] Abi Najm S., Lesclous P., Lombardi T., Bouzouita I., Carrel J P., Samson J. (2005). Ostéonécrose des maxillaires chez des patients traités par bisphosphonates. La Presse Médicale, Eds. Elsevier Masson, Paris, Vol 34,1073-1077.
- [6] Rogers M J. (2004). From molds and macrophages to mevalonate: a decade of progress in understanding the molecular mode of action of bisphosphonates. Calcified Tissue International, vol 75, 451–461.
- [7] Fleisch H. (1998). Bisphosphonates: Mechanisms of Action. Endocrine Reviews, Vol 19, 80–100.
- [8] Fields S C. (1999). Synthesis of natural products containing a C-P bond. Eds. Tetrahedron, Vol 55, 12237-12273.
- [9] Seidel H M., Freeman S., Schwalbe C H., Knowles J R. (1990). Phosphonate biosynthesis: The stereochemical course of phosphoenolpyruvate mutase. Journal of the American Chemical Society. Vol 112, 8149-8155.
- [10] Roberts E., Kittredge J S. (1969). A Carbon-Phosphorus Bond in Nature: A spot on a chromatogram leads to a new field of phosphorus biochemistry. Eds. Science. Vol 164, 37-42.
- [11] Audisio S., Béranger G. (2010). Anticorrosion et durabilité dans le bâtiment, le génie civil et les ouvrages industriel. Presses polytechniques et universitaires romandes. METIS Lyon Tech.
- [12] Direction général des ressources naturelles et de l'environnements, Guide méthodologie pour l'évaluation des incidences sur l'environnement Savons et détergents 15 , avenue prince de liège B-5100 jambes, 2006.
- [13] Oberte S., Menard F., Vidal A. La sécurisation légionnelle des tours aéroréfrigérants humides, Anjou recherche Holcim granulats -58000 Nevers-Saint-Eloi.

Références bibliographiques

- [14] Jonis M., Soltz H., Schmid O. (2008). Journées Techniques ITAB Viticulture Biologique. PARIS CEDEX, ITAB (Institut de l'agriculture et de l'alimentation biologiques).
- [15] Atherton F R., Hassall C H., Lambert R W. (1986). Synthesis and structure-activity relationships of antibacterial phosphonopeptides incorporating (1-aminoethyl) phosphonic acid and (aminomethyl) phosphonic acid. *J Med Chem*, Vol 29, 29-40.
- [16] Emsley J., Hall D. (1976). *The Chemistry of Phosphorus, Environmental, Organic, Inorganic, Biochemical and Spectroscopic Aspects*. Harper and Row, London.
- [17] Kafarski P., Lejczak B. (1991). Biological activity of aminophosphonic acids. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, Vol 63, 193-215.
- [18] Horiguchi M., Kandatsu M. (1960). Ciliatine: A New Aminophosphonic Acid Contained in Rumen Ciliate Protozoa, *Studies on the Reticulo-rumen Digestion Part XVII*. *Bulletin of the Agricultural Chemical Society of Japan*, Vol 24, 565-570.
- [19] Maier L. (1991). Organic phosphorus compounds 95.¹ a simple method for the preparation of N-dihydroxyphosphonylmethyl-glycine (glyphosate). *Sulfur, Silicon and the related elements*, Vol 61, 61-65.
- [20] a) Giannousis P P., Bartlett P A. (1987). Phosphorus amino acid analogs as inhibitors of leucine aminopeptidase. *American Chemical Society*, 30, 09, 1603–1609. B) Sampson N S., Barlett P A. (1988). Synthesis of phosphonic acid derivatives by oxidative activation of phosphinate esters. *The Journal of Organic Chemistry*, 53, 19, 4500–4503. c) Barlett P A., Hanson J E., Giannousi P D. (1990). Potent inhibition of pepsin and penicillopepsin by phosphorus-containing peptide analogues. *Journal of Organic Chemistry*, Vol 55, 6233-6374.
- [21] Allen J G., Lees L J. (1980). *Antimicrobial agents and chemotherapy*. The American Society for Microbiology, Vol 17, 973.
- [22] Hirschmann R., Smith A B., Taylor C M., Enkovic P A., Taylor S D., Yager K M., Sprengeler P A., Benkovic S J. (1994). *Science*, 265, 234.
- [23] Kiss T., Lazar I., Kukhar V P., Hudson H R. (2000). *Aminophosphonic and Aminophosphinic acids Chemistry and Biological Activity*. John Wiley & Sons Ltd, 285.
- [24] Kiefer R., Holl W H. (2001). Sorption of heavy metals into selective ion-exchange resins with aminophosphonate functional groups. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol.40, 4570-4576.
- [25] Bone H G., Greenspan S L., McKeever C., Bell N., Davidson M., Downs R W., Emkey R., Meunier P J., Miller S S., Mulloy A L., Recker R R., Weiss S R., Heyden N., Musliner T., Suryawanshi Sh., Yates A J., Lombardi A. (2000). Alendronate and estrogen effects in postmenopausal women with low bone mineral density. Alendronate/Estrogen Study Group. *The Journal of Clinical Endocrinology & Metabolism*, Vol 85, 720–726.

Références bibliographiques

- [26] Bal W., Bertini I., Kozłowski H., Monnani R., Scozzafava A., Siatecki Z. (1999). Interactions of zinc (II), magnesium (II) and calcium (II) with iminodimethylenediphosphonic acids in aqueous solutions. *Journal of Inorganic Biochemistry*. Vol 40, 227.
- [27] Buglyo P., Kiss T., Dyba M. (1997). Complexes of aminophosphonates—10. Copper (II) complexes of phosphonic derivatives of iminodiacetate and nitrilotriacetate. *Polyhedron*, Vol 16, 3447.
- [28] Collinsova M., Jiracek J. (2000). Phosphinic acid compounds in biochemistry, biology and medicine. *Current Medicinal Chemistry*, Vol 7, 629-647.
- [29] Kafarski P., Lejczak B., Kukhar V P., Hudson H R. (2000). Aminophosphonic and Aminophosphinic acids, *Chemistry and Biological Activity*, John Wiley & Sons Ltd, 407.
- [30] Dive V., Georgiadis D., Matziari M., Makaritis A., Beau F., Cuniasse P., Yiotakis A. (2004). Phosphinic peptides as zinc metalloproteinase inhibitors. *Cellular and Molecular Life Sciences*, Vol 61, 2010–2019.
- [31] Sørensen T J., Tropiano M., Blackburn O A., Tilney J., Kenwright A M., Faulkner S. (2013). Preparation and study of an f,f,f 'f " covalently linked tetranuclear hetero-trimetallic complex - a europium, terbium, dysprosium triad. *Chemical Communications*, Vol 49, 783-785.
- [32] Merbach A S., Helm L., Tóth É. (2001). *The Chemistry of Contrast Agents in Medical Magnetic Resonance Imaging*. John Wiley & Sons.
- [33] Jarvis N V., Wagener J M., Jackson G E. (1995). Metal-ion speciation in blood plasma as a tool for elucidating the *in vivo* behaviour of radiopharmaceuticals containing ¹⁵³Sm and ¹⁶⁶Ho. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 1411-1415.
- [34] Volkert W A., Hoffman T J. (2000). Therapeutic radiopharmaceuticals. *Chemical Reviews*, Vol 99, 2269-2292.
- [35] Demadis K D., Mantzaridis Ch., Raptis R G., Mezei G. (2005). Metal–Organotetraphosphonate Inorganic–Organic Hybrids: Crystal Structure and Anticorrosion Effects of Zinc Hexamethylenediaminetetrakis(methylenephosphonate) on Carbon Steels. *Inorganic Chemistry*, Vol 44, 4469-4471.
- [36] https://www.docs.citgo.com/msds_pi/C10144.pdf
- [37] Galezowska J., Kafarski P., Kozłowski H., Mlynarz P., Nurchi V M., Pivetta T. (2009). N,N'-Ethylenediaminobis(benzylphosphonic acids) as a potent class of chelators for metal ions. *Inorganica Chimica Acta*, Elsevier, Vol 362, 707-713.
- [38] De Clercq E. (2009). Anti-HIV drugs: 25 compounds approved within 25 years after the discovery of HIV. *International Journal of Antimicrobial Agents*, Elsevier, Vol 33, 307-320.

Références bibliographiques

- [39] Horiguchi M., Kandastu M. (1959). Isolation of 2-aminoethane phosphonic acid from rumen protozoa. *Nature*, Vol 184, 901–902.
- [40] Carter R P., Crutchfield M M., Irani R R. (1967). Nitrilotri(methylenephosphonic acid) N-oxide and nitrilotriacetic acid N-oxide: acidity and complexing of calcium and magnesium ions. *Inorganic Chemistry*, Vol 6, 943-946.
- [41] Moedritzer K., Irani R R. (1966). The Direct Synthesis of α -Aminomethylphosphonic Acids. Mannich-Type Reactions with Orthophosphorous Acid. *The Journal of Organic Chemistry*, Vol 31, 1603-1607.
- [42] Jaworska J., Genderen H V., Takken A., Hanstveit E., Plassche V D., Feijtel T. (2002). Environmental risk assessment of phosphonates, used in domestic laundry and cleaning agents in the Netherlands. *Chemosphere*, Elsevier, Vol 47, 655-665.
- [43] Barda E. (2004). Wet Corrosion: Characteristics, Prevention and Corrosion Rate. *Corrosion and Protection. Engineering Materials and Processes*, 5-11.
- [44] Normad B., Balland B. (2004). Prévention et lutte contre la corrosion, une approche scientifique et technique. *Presses polytechniques*, 2.
- [45] Yekhlef R. (2018). Synthèse De Nouveaux Composés De L'acide Phosphonique Et Mise En Évidence De Leur Acidité, Affinité De Chélation Et De Leurs Propriétés Inhibitrices De Corrosion [Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas - Sétif 1].
- [46] Galvele J R., De Micheli S M. (1970). Mechanism of intergranular corrosion of Al-Cu alloys. *Corrosion Science*, Elsevier, Vol 10, 795-807.
- [47] Charef M. (2000). Mémoire de Magister, Université Boumerdes, Alger.
- [48] Chambre syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel. (1981). *Corrosion et inhibition de puits et collectes*. Paris, Technip.
- [49] Kherraf S. (2008). Comportement électrochimique de l'acier A105 dans différents milieux-influence de quelques inhibiteurs. Mémoire de magister, université de Skikda, Algérie.
- [50] Habchi A. (2013). Étude de l'effet de la température sur la corrosion de l'acier XC52 en présence du sulfurer et leur sel correspondant dans un milieu H₂SO₄ 20 %. Mémoire de master, université Kasdi Merbah de Ouargla, Algérie.
- [51] Buchhet R G. (1995). A compilation of corrosion potentials reported for intermetallic phase in aluminum alloys. *Journal of The Electrochemical Society*, Vol 142, 3994.
- [52] Uhlig H H. (1971). *Corrosion And Corrosion Control: an introduction to corrosion science and engineering*. New York : John Wiley.

Références bibliographiques

- [53] Rouibah K. (2003). Contribution à l'étude du comportement électrochimique du couple galvanique acier au carbone/anodes de zinc dans l'eau de mer naturelle. Mémoire de magistère.
- [54] Saadoune S. (2018). Synthèse et caractérisation d'inhibiteurs bi-fonctionnels : application à la corrosion des aciers de construction. Université Ferhat Abbas-Sétif Faculté des Sciences de l'Ingénieur département de génie des procédés, 3-5.
- [55] Bensabra D H. (2016). Cours de Corrosion et Protection des Métaux. Université de JIJEL.
- [56] Boukhatem A., Aouf R. (2016). Contribution à l'étude des propriétés anti-oxydatives et de l'efficacité anticorrosive sur l'acier API 5L X52 d'une prodigiosine d'une souche de *serratia marcescens*. Mémoire de master, Hassiba Ben Bouali de Chlef , Algérie.
- [57] Callister W D Jr. (2001). Science et génie des matériaux. Modulo, 505-520.
- [58] Haimer S. (2019). La synthèse d'un inhibiteur de corrosion et l'étude de son effet sur l'acier X42 dans un milieu aqueux. Mémoire de master, Université de Biskra.
- [59] Boukamp B A. (1986). A nonlinear least squares fit procedure for analysis of immittance data of electrochemical systems. *Solid State Ionics*, Elsevier, Vol 20, 31-44.
- [60] Fiaud C., Lemaitre C., Pebere N. (2002). Corrosion et anticorrosion. Chapitre 13, Lavoisier, Paris.
- [61] Normand B. (2004). Matériaux Métalliques - Phénomènes de Corrosion, 5ième partie " protection et lutte contre la corrosion. Université d'Evry - Val d'Essonne.
- [62] Navaï F., Debbouz O. (1995). La passivation de l'acier inoxydable AISI 321 en milieu sulfurique normal. *Matériaux & Techniques*, Vol 83, 30–36.
- [63] Salim, S. (2010). Étude de l'inhibition de la corrosion du fer dans NaCl 3% par une nouvelle molécule dérivée de Phosphonate. Université A-Mira de béjaia.
- [64] Vera R., Schrebler R., Cury P., Del Rio R., Rometrom H. (2007). Corrosion protection of carbon steel and copper by polyaniline and poly(ortho-methoxyaniline) films in sodium chloride medium. *Electrochemical and morphological study. Journal of Applied Electrochemistry*, Vol 37, 519–525.
- [65] Béranger G., Mazille H. (2002). Corrosion des métaux et alliages : mécanismes et phénomènes. *Traité MIM, série Alliages métalliques*. Hermès Science & Lavoisier.
- [66] Kuznetsov Y I., Mercer A D., Thomas J G N. (1996). Organic Corrosion Inhibitors for Cooling Systems. *Organic Inhibitors of Corrosion of Metals*, 225-246.
- [67] Constantin F. (2011). Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement (Doctoral dissertation, INSA de Lyon; Universitatea din Pitești. Facultatea de Litere (România)).

Références bibliographiques

- [68] Dariva C G., Galio A F (2014). Corrosion inhibitors–principles, mechanisms and applications. *Developments in corrosion protection*, Vol 16, 365-378.
- [69] Roberge P R. (2012). Protective coatings. In *Handbook of Corrosion Engineering*. Roberge P R, Ed. New York: McGraw-Hill, 787–867.
- [70] Rozenfeld I L. (1981). *Corrosion Inhibitors*, McGraw-Hill.
- [71] Marsh G A., Schaschl R. (1956). Laboratory Method for Corrosion Inhibitor Evaluation. National Association of Corrosion Engineers. National Association of Corrosion Engineers, Vol 12, 18–22.
- [72] Kreysa G., Schütze M. (2008). *Corrosion Handbook – Corrosive Agents and Their Interaction with Materials*, Volume 11: Sulfuric Acid, Second Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany.
- [73] McNaugh A D., Wilkinson A. (1990). Adsorption in IUPAC Compendium of Chemical Terminology, vol. 62, Research Triangle Park, NC: IUPAC, 2171.
- [74] Béranger G., Mazille H. (2002). Corrosion des métaux et alliages – mécanismes et phénomènes. Hermes Sciences Productions, *Traité MIM*, 365.
- [75] Khaled K F., AL-QAHTANI M M. (2009). The inhibitive effect of some tetrazole derivatives towards Al corrosion in acid solution: Chemical, electrochemical and theoretical studies, *Materials Chemistry and Physics*, Vol 113, 150-158.
- [76] Lorbeer P., Lorenz, W J. (1980). The kinetics of iron dissolution and passivation in solutions containing oxygen. *Electrochimica Acta*, Vol 25, 375-381.
- [77] Mansfeld F., Kendig M W., Lorenz W J. (1985). Corrosion inhibition in neutral, aerated media. *Journal of the Electrochemical Society*, Vol 132, 290.
- [78] Bommersbach P. (2005). Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques. PhD, Institute of Applied Sciences Lyon, Villeurbanne.
- [79] Fiaud C. (1990). Inhibiteurs de corrosion, *Corrosion-Vieillessement*, COR1005, 14.
- [80] Karman F H., Felhösi I., Kalman E., Cserny I., Kövér L. (1998). The role of oxide layer formation during corrosion inhibition of mild steel in neutral aqueous media. *Electrochimica Acta*, Vol 43, 69-75.

Chapitre II :

Méthodes et

matériels

utilisés

La première partie de ce chapitre vise à présenter les conditions et les matériels utilisés dans le cadre de cette recherche. La deuxième partie est consacrée aux méthodes d'étude de la protection par inhibiteurs. Premièrement, la technologie gravimétrique et la technologie électrochimique sont introduites pour souligner leur intérêt et leur pertinence dans la recherche sur les inhibiteurs. Deuxièmement, nous complétons l'étude par des méthodes d'analyse chimique, qui fournissent plus d'informations sur les résultats obtenus par les techniques électrochimiques.

II.1 Techniques expérimentales d'étude de la corrosion :

II.1.1 Dispositif expérimental et cellule électrochimique :

Le dispositif expérimental utilisé pour les essais est composé de:

a) **VoltaLab PGP 201 :**

Fonctionnant soit en potentiostat, soit en galvanostat, il est piloté par un micro-ordinateur qui permet l'acquisition et le traitement des données grâce au logiciel **VoltaMaster1**.

b) **Cellule électrochimique :**

Les essais de corrosion ont été effectués dans une cellule en verre contenant un électrolyte de 50 mL de volume, dans laquelle ont été introduit trois électrodes : l'électrode de travail, l'électrode de référence et l'électrode auxiliaire.

- **Electrode de travail :** plaque rectangulaire en acier de 2.3 cm² de surface, plongée perpendiculairement dans la solution d'électrolyte. Avant chaque manipulation, l'électrode de travail est polie mécaniquement avec du papier abrasif de grade granulométrique de 200 à 1500 sous circulation d'eau. Elle est ensuite rincée à l'eau distillée puis avec de l'acétone et enfin séchée avec du papier absorbant.

- **Electrode de référence :** au calomel saturé en KCl (ECS) et son potentiel à 25°C est de 0,244 V par rapport à l'électrode normale d'hydrogène [1, 2].
- **Electrode auxiliaire :** plaque en platine disposée parallèlement à l'électrode de travail afin d'assurer une bonne répartition des lignes de champ dans la cellule électrochimique.

II.1.2 Milieu électrolytique :

Les solutions utilisées pour l'étude de l'inhibition de la corrosion sont des solutions aérées d'acide chloridrique à 0,5 M, on y ajoute le composé dérivé du phosphonate à

différentes concentrations allant de 10^{-3} à 10^{-6} M, puis on ajuste jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée.

II.2 Méthodes d'étude de l'inhibition de la corrosion :

L'efficacité de l'inhibiteur de corrosion ainsi que la caractérisation du comportement électrochimique du matériau ont été évalués par méthodes électrochimiques pseudo-stationnaires classiques (évolution du potentiel libre en fonction du temps, tracés voltampérométriques, mesure de l'évolution de la résistance de polarisation R_p au cours du temps, voltammétrie cyclique).

Le principe général des méthodes de recherche sur la protection des inhibiteurs est une mesure comparative de la vitesse de corrosion dans un environnement donné, en l'absence et en présence d'un inhibiteur. Il est intéressant de déterminer le taux d'inhibition apporté par un composé, qui est défini par :

$$\eta (\%) = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \cdot 100$$

Selon la méthode choisie pour l'étude de l'inhibition de la corrosion, A_0 représente la perte de masse, l'intensité du courant de corrosion ou la vitesse de corrosion du métal exposé à un environnement sans inhibiteur. Lorsque le même milieu contient un inhibiteur, A_1 est rapportée à la grandeur correspondante.

II.2.1 Méthode gravimétrique (ou pondérale) :

Il s'agit d'une méthode très ancienne de la mesure de la vitesse de corrosion et elle est encore largement utilisée aujourd'hui. Elle est relativement simple du fait qu'elle ne nécessite pas un appareillage important [3], mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion [4]. Elle consiste à déterminer la perte de masse Δm subie par un échantillon de surface S , pendant un temps d'immersion t dans une solution corrosive maintenue à une température constante, et cela avant et après chaque essai [5]. La vitesse de corrosion est donnée par la relation suivante:

$$Cr = \frac{\Delta m}{S \cdot t}$$

Où :

Cr : vitesse de corrosion en $\text{mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h}^{-1})$.

Δm : la perte de masse en mg.

S : la surface exposée en cm^2 .

t : le temps d'exposition dans la solution en heure.

Dans une série de béchers de 50 mL de volume, on introduit nos solutions en absence et en présence de différentes concentrations d'inhibiteurs, on prépare des bains marie à différentes températures constantes (35°C, 45°C, 55°C, plus température ambiante) ensuite on y immerge les béchers avec nos échantillons de plaques d'acier dont on a préalablement déterminé leurs dimensions et leurs poids à l'aide d'une balance analytique de type OHAUS Adventur™. Après un temps d'immersion de 24h, un nettoyage des surfaces d'exposition à l'eau distillée et séchage, on procède directement aux mesures de perte de poids.

II.2.2 Méthode électrochimique :

Les techniques électrochimiques fournissent une vision instantanée du processus de corrosion et peuvent caractériser les réactions de surface limitantes du phénomène. De plus, elles s'adaptent facilement au système expérimental que nous avons choisi pour cette étude.

II.2.2.1 La chrono-potentiométrie (Evolution du potentiel libre en fonction du temps) :

Aussi appelé potentiel en circuit ouvert, potentiel spontané, potentiel d'abandon, de repos ou encore libre [6]. C'est la grandeur électrochimique la plus directement mesurable. Elle s'agit de la seule mesure qui ne perturbe en aucun cas l'état du système étudié [7]. La mesure est faite par rapport à un potentiel de référence (dans ce cas, le potentiel de l'électrode au calomel saturé).

L'évolution du potentiel libre en fonction du temps est parfois une information utile pour comprendre le comportement des matériaux en contact avec des environnements humides et corrosifs [8]. Il renseigne sur les transformations initiales et la nature du processus qui se déroule à l'interface métal/électrolyte : corrosion, passivation [9, 10].

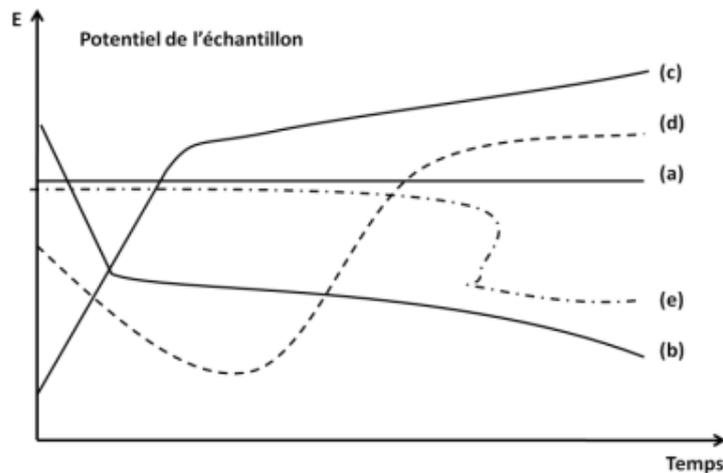


Figure II.1 : Suivi du potentiel-schéma [11]

Les courbes qui sont le plus souvent rencontrées sont :

- a) Le potentiel est constant, l'interface ne se modifie pas au cours du temps.
- b) Le potentiel ne fait que décroître, le matériau devient de moins en moins noble, par une attaque continue du métal.
- c) Le potentiel croît, le matériau se passive, il s'anoblit.
- d) La passivation peut être précédée d'une étape de corrosion marquée.
- e) L'interface métal-milieu, stable pendant un certain temps, peut se modifier brutalement [8].

Cette mesure permet également de déterminer la durée d'immersion nécessaire pour établir un régime stationnaire indispensable aux mesures potentiodynamiques ou d'impédance électrochimique [12]. La valeur du potentiel libre est le potentiel de corrosion, mais elle ne renseigne cependant pas sur les cinétiques électrochimiques et ne permet pas d'accéder à la vitesse de corrosion.

II.2.2.2 Tracés des courbes de polarisation :

La méthode consiste à appliquer une tension donnée à l'échantillon par rapport à une électrode de référence et à mesurer la densité de courant résultante circulant à travers l'électrode de travail. Les courbes voltampérométriques ou tracés potentiodynamiques, ou courbes de polarisation permettent de caractériser le comportement électrochimique de l'échantillon dans la solution électrolytique, d'appréhender l'éventuelle formation du film inhibiteur. En effet, l'invariance du courant sur un large domaine de surtension appliquée peut être utilisée pour caractériser la présence du film formé sur ces courbes [10]. La forme de la courbe de polarisation obtenue dépend des processus physiques et chimiques qui sont à

l'origine du phénomène de corrosion. L'exploitation de la courbe tient compte de sa forme et de l'échelle choisie pour le tracé: linéaire $i=f(E)$ ou logarithmiques $\log i=f(E)$ [8].

La courbe obtenue peut également prouver la sensibilité du métal à la corrosion localisée. Lors du tracé à potentiel croissant, l'apparition de piqûres sur l'échantillon se traduit par une brutale augmentation de courant. La possibilité d'une seconde passivation spontanée est décelée à potentiel décroissant (tracé retour).

La valeur d' i_{corr} a été déterminée pour la première fois dans la publication originale de Stern et al. [13], laissant leurs noms à deux méthodes. Elles sont modélisées à partir de la détermination du courant d'échange d'un couple redox en cinétique électrochimique. Le potentiel d'équilibre correspond au potentiel de corrosion et le courant d'échange correspond au courant de corrosion. Outre que les difficultés existantes des potentiels redox, il existe également des problèmes liés au fait que E_{corr} est un potentiel mixte. La première méthode est la méthode d'extrapolation et la deuxième méthode est la méthode locale. Les deux sont basés sur la forme analytique de la relation fondamentale $i=f(E)$: loi de Tafel [7].

II.2.2.3 Méthode des droites de Tafel :

- **La première méthode de Stern :**

L'hypothèse fondamentale est l'existence de la loi de Tafel lorsque deux composants ou l'un d'entre eux restent constants (le processus cathodique est limité par la diffusion de l'oxygène dissous) [8]. Par rapport aux procédés anodiques, les procédés cathodiques sont les plus souvent de type tafélien [7]. Le principe de la technique d'extrapolation est présenté sur la figure II.2.

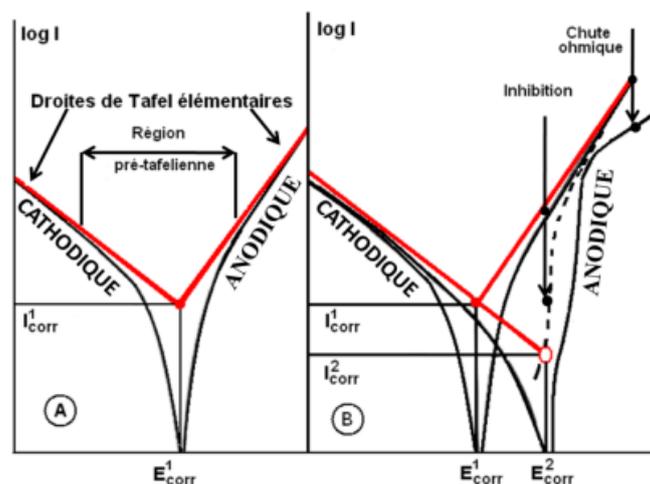


Figure II.2 : Première méthode de Stern

A : détermination du courant de corrosion par extrapolation des branches anodique et cathodique assimilées à des droites de Tafel dans le plan $\log i=f(E)$.

B : lorsque la composante anodique est affectée par un processus d'inhibition à l'intérieur de la région pré-tafelienne, ou par la chute ohmique à surtension élevée, seule la branche cathodique extrapolée à E_{corr} donne i_{corr} [7].

L'extrapolation des branches anodiques et cathodiques assimilées à des droites de Tafel sur la courbe $\log i=f(E)$ conduit au point $(i_{\text{corr}}, E_{\text{corr}})$ [13]. A partir de l'expression de Stern et Geary et avec les coefficients β_a et β_c déterminés graphiquement, il est possible de calculer i_{corr} . La compilation des données de la littérature montre qu'il est exceptionnel de trouver et souvent arbitraire de choisir des portions linéaires sur les courbes $\log i=f(E)$ et que l'approximation de i_{corr} est assez médiocre.

La contribution de la chute ohmique, le rôle du transport de matière, le changement d'activité de la surface et de répartition entre les aires anodique et cathodique en fonction du potentiel ou la formation de films superficiels et plus généralement toute complication cinétique compromettant l'extrapolation, sont des facteurs qui rendent plus difficile la mise en œuvre de cette première méthode [14].

Les différentes courbes qui seront présentées dans la suite de ce mémoire ont été effectuées dans un domaine du potentiel -800 à +200 mV par rapport au potentiel d'abandon, à une vitesse de balayage de 60 mV/min après 45 mins d'immersion en solution.

II.2.2.4 Evolution de la résistance de polarisation (R_p) :

- **La seconde méthode de Stern :**

Connue également sous le nom de polarisation linéaire ou résistance de polarisation, cette deuxième méthode permet de calculer le courant de corrosion à partir de la seule grandeur mesurée R_p , à condition que le courant de corrosion ne dévie pas de plus de 20 mV côté anode ou cathode E_{corr} [8]. La pente est inversement proportionnelle à la vitesse de corrosion, elle est homogène, en dimension, à une résistance [15], figure II.3.

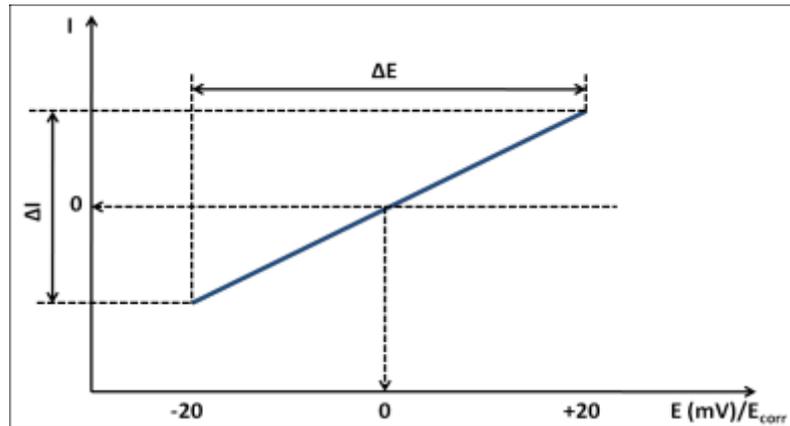


Figure II.3 : Tracé pour la détermination de la résistance de polarisation [11]

Selon la loi de Tafel entre les composants anodiques et cathodiques du courant et de la tension E , qui reflète le rôle décisif du transfert de charge, la relation dite "Stern et Geary" peut être facilement établie.

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303 \cdot i_{corr} \cdot (\beta_a + \beta_c)} \quad (\Omega \cdot \text{cm}^2)$$

Où : β_a et β_c sont respectivement les coefficients de Tafel anodique et cathodique.

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha z F} \quad \text{et} \quad \beta_c = \frac{RT}{(1-\alpha) z F}$$

T : température ($^{\circ}\text{K}$).

R : constante des gaz parfaits 8,314 J/mol.K.

α : coefficient de transfert de charges ($0 < \alpha < 1$).

F : constante de Faraday 96500 C/mol.

z : valence du métal.

Si β_a et β_c sont connus, ou s'ils peuvent être estimés, les calculs de i_{corr} et donc de E_{corr} sont alors possibles [8].

Cette méthode n'est pas très destructrice et en raison de la simplicité du principe, elle peut être mesurée rapidement. L'interprétation de ces mesures est généralement subtile, d'une part en raison de la détermination des coefficients de Tafel β_a et β_c , et d'autre part parce que son application est principalement limitée au mécanisme d'activation [16]. Pour un ΔE fixé, plus Δi est grand plus R_p est petit, une faible résistance de polarisation correspond donc à une forte vitesse de corrosion et inversement. Il faut toutefois veiller, pour les études de longues

durées, à ce que les conditions (température, concentration, agitation...) soient maintenues constantes.

II.2.2.5 Spectroscopie d'impédance électrochimique :

La mesure de l'impédance électrochimique consiste à étudier la réponse du système électrochimique, suite à une perturbation qui est, le plus souvent, un signal alternatif de faible amplitude.

La force de cette technique par rapport aux précédentes, est de différencier les phénomènes réactionnels par leur temps de relaxation. Seuls les processus rapides sont caractérisés à hautes fréquences lorsque la fréquence appliquée diminue, apparaîtra la contribution des étapes plus lentes, comme les phénomènes de transport ou de diffusion en solution.

- **Principe :**

En pratique, la mesure d'impédance consiste à surimposer, en un point de fonctionnement stationnaire, une perturbation sinusoïdale ΔE de faible amplitude notée $|\Delta E|$ et de pulsation $\omega = 2\pi f$ (enrad/s). Le potentiel imposé à l'électrode est égal à $E(t) = E + \Delta E$ avec $\Delta E = |\Delta E| \exp(j\omega t)$. Il en résulte alors un courant sinusoïdal Δi de même pulsation ω , superposé au courant stationnaire i , tel que $i(t) = i + \Delta i$ avec $\Delta i = |\Delta i| \exp(j(\omega t - \varphi))$, φ correspond au déphasage du courant alternatif par rapport au potentiel.

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

- La résistance d'impédance R , uniquement modélisée par sa partie réelle (indépendante de la pulsation).
- La capacité d'impédance $z_c = \frac{-j}{c\omega}$
- L'inductance d'impédance $z_i = jL\omega$

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

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

• **Spectroscopie d'impédance électrochimique appliquée aux études sur les inhibiteurs de corrosion :**

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

a) Adsorption simple:

Dans le cas d'une adsorption de l'inhibiteur, le spectre d'impédance est représenté, dans le plan de Nyquist, par une boucle capacitive plus ou moins aplaniée, pouvant présenter un déphasage par rapport à l'axe des réels (figure II.4).

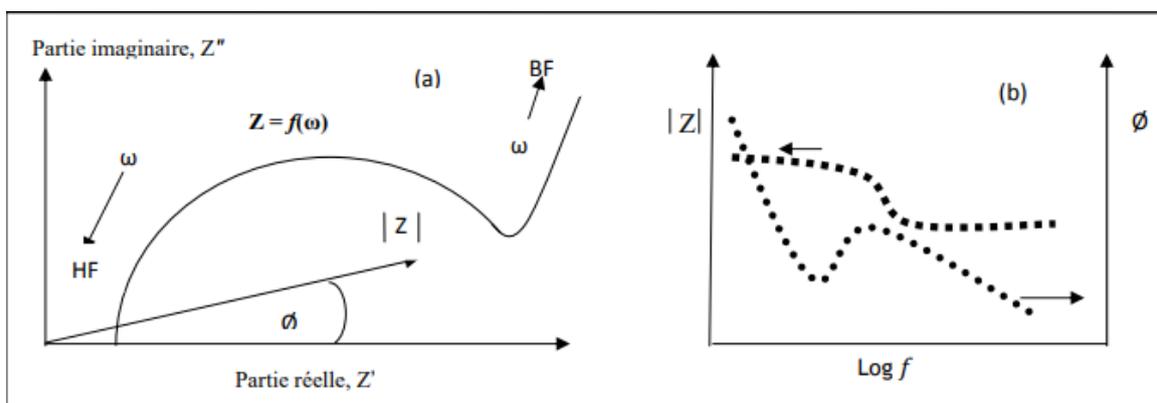


Figure II.4 : Représentation de l'impédance électrochimique en coordonnées de Nyquist (a) et de Bode (b)

Dans la majorité des travaux, ce déphasage α est expliqué par les inhomogénéités de la surface de l'électrode, celles-ci proviennent soit de la formation de produits de corrosion de l'oxydation du métal et induisent ainsi une modification de la surface active de l'électrode. D'autres auteurs attribuent encore ce déphasage à des variations d'épaisseur ou de compositions d'un film ou revêtement à la surface de l'électrode.

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

mercure), le coefficient α vaut 1 et la modélisation physique se traduit par un condensateur plan. Le circuit électrique équivalent (CEE) représentatif du mécanisme d'adsorption est représenté sur la figure II.5.

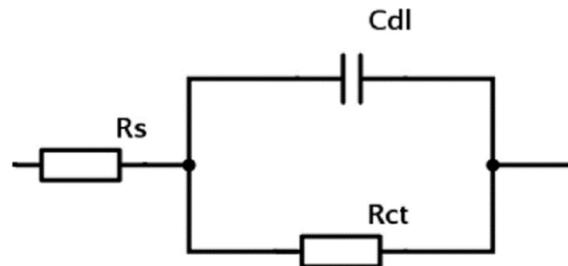


Figure II.5 : Circuit électrique équivalent proposé pour l'interface métal/électrolyte lors de l'adsorption d'un film inhibiteur

La résistance de transfert de charges R_{ct} est définie comme l'intersection de la boucle avec l'axe réel à basse fréquence. La résistance de l'électrolyte R_e est la limite de l'impédance à haute fréquence. La capacité de la double couche C_{dl} est déterminée à partir de la relation:

$$C_{dl} = 1/R_{ct}2\pi f$$

Avec f représentant la fréquence à laquelle la valeur imaginaire atteint un maximum sur le diagramme de Nyquist. L'adsorption progressive des molécules inhibitrices sur le substrat se caractérise, sur le diagramme d'impédance, par une augmentation de la boucle capacitive, à savoir une augmentation de R_{ct} conjointement à une diminution de C_{dl} .

b) Formation d'un film tridimensionnel:

Dans le cas de la formation d'un film tridimensionnel, le diagramme d'impédance est plus complexe. Pour un film suffisamment épais (quelques μm), le spectre d'impédance dans le plan de Nyquist est formé de deux boucles capacitives plus ou moins découplées en fréquences.

La boucle à hautes fréquences peut être attribuée à la contribution du film inhibiteur, quant à celle à basses fréquences, au transfert de charge à l'interface. L'amélioration des propriétés du film se caractérise sur le diagramme d'impédance, par une augmentation de la taille des deux boucles.

- **Dispositif des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique:**

Les mesures d'impédance électrochimique sont effectuées après un temps d'immersion de 45 mins au potentiel de corrosion avec une faible amplitude (10 mV) et dans

une gamme de fréquence allant de 10 mHz à 100 KHz. Pour tracer les diagrammes d'impédance, le montage à trois électrodes utilisées dans les mesures de polarisation est relié à un Autolab qui permet de choisir le mode de travail, gouverné par un micro-ordinateur doté d'un logiciel FRA.

II.2.3 Techniques expérimentales spectroscopiques :

II.2.3.1 Spectroscopie d'absorption atomique (SAA) :

La spectrométrie d'absorption atomique (SAA) est une technique décrite pour la première fois par Walsh en 1955. La SAA étudie les absorptions de lumière par l'atome libre. C'est une des principales techniques mettant en jeu la spectroscopie atomique dans le domaine UV-visible utilisée en analyse chimique. Elle permet de doser une soixantaine d'éléments chimiques (métaux et non-métaux). Les applications sont nombreuses étant donné qu'on atteint couramment des concentrations inférieures au mg.L^{-1} (ppm).

- **Principe :**

L'absorption atomique de flamme est une méthode qui permet de doser essentiellement les métaux en solution. Cette méthode d'analyse élémentaire impose que la mesure soit faite à partir d'un analyte (élément à doser) transformé à l'état d'atomes libres. L'échantillon est porté à une température de 2000 à 3000 degrés pour que les combinaisons chimiques dans lesquelles les éléments sont engagés soient détruites. La spectrométrie d'absorption atomique est basée sur la théorie de la quantification de l'énergie de l'atome. Celui-ci voit son énergie varier au cours d'un passage d'un de ses électrons d'une orbite électronique à une autre :

$$\Delta E = h \cdot \nu$$

Où :

h : la constante de Planck.

ν : la fréquence du photon absorbé.

Généralement seuls les électrons externes de l'atome sont concernés. Les photons absorbés étant caractéristiques des éléments absorbants, et leur quantité étant proportionnelle au nombre d'atomes d'élément absorbant selon la loi de distribution de Boltzmann, l'absorption permet de mesurer les concentrations des éléments à doser. L'analyse par absorption atomique utilise la loi de Beer-Lambert. S'il y a plusieurs éléments à doser, on

réalise cette manipulation pour chaque élément de l'échantillon en se plaçant à une longueur d'onde fixée. Il faut donc à chaque manipulation choisir une source adaptée pour éclairer l'élément que l'on cherche à exciter.

- **Dispositif expérimental :**

Les analyses SAA ont été réalisées grâce au spectrophotomètre d'absorption atomique de marque Thermo Scientific de type ICE 3500 (figure II.6).

Le contrôle des analyses effectuées par SAA est assuré par un essai à blanc et par l'étalonnage grâce à des solutions étalons préparées à partir de solutions mères (Nitrates de fer 1g/L).



Figure II.6 : Spectrophotomètre d'absorption atomique Thermo Scientific de type ICE 3500

Références bibliographiques

- [1] Landolt D. (1993). *Traité de matériaux: Corrosion et chimie des surfaces des métaux*. Presses universitaires et polytechniques romaines, Vol 12, 165-205.
- [2] Keddou M., Millet J P. (2002). *Caractérisation électrochimique de la corrosion*, In Beranger G., Mazille H. *Corrosion des métaux et alliages-Mécanismes et phénomènes*. Hermès Science Publication Paris, Lavoisier, 139-160.
- [3] Hamani H. (2018). *Synthèse, caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules bases de schiff*. Doctoral dissertation, Université Ferhat Abbas Sétif.
- [4] Mezhoud B. (2010). *Synthèse des inhibiteurs contre la corrosion des aciers*. Mémoire de magister, Université Mentouri de Constantine.
- [5] Schweitzer P A. (1983). *Corrosion and Corrosion Protection Handbook*. periodica polytechnica. mechanical engineering. Physics, Edited by Philip, New York.
- [6] Audisio S., Mazille H., Sinicki C. (1984). *Corrosion des métaux et alliages : corrosion et génie industriel (document de stage, formation continue)*. Centre d'actualisation scientifique et technique INSA-Lyon.
- [7] Keddou M., Oltra R., Duret-thual C. (2004). *Contrôle et suivi de la corrosion : Tests et méthodes*. In Normand B., Peberbe N., Richard C., Wery M. *Prévention et lutte contre la corrosion*. Lausanne: Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 445-482.
- [8] Keddou M., Millet J P. (2002). *Caractérisation électrochimique de la corrosion*, In Beranger G., Mazille H. *Corrosion des métaux et alliages-Mécanismes et phénomènes*. Hermès Science Publication, Lavoisier Paris ,139-160.
- [9] Mendibide C. (2003). *Caractérisation de revêtements PVD nanostructurés à base de nitrure de métaux de transition pour application mécanique*. Ecole doctorale matériaux de Lyon.
- [10] Bommersbach P., Alemany-Dumont C., Millet J P., Normand B. (2005). *Formation and behaviour study of an environment-friendly corrosion inhibitor by electrochemical methods*. *Electrochimica Acta*, Vol 51, 1076-1084.
- [11] Audisio S., Béranger G. (2010). *Anticorrosion et durabilité dans le bâtiment, le génie civil et les ouvrages industriels*. PPUR Presses polytechniques.
- [12] PECH S D. (2006). *Etude du comportement anti-corrosion de revêtements amorphes base Si élaborés par dépôt chimique en phase vapeur assisté plasma*. Doctoral dissertation, Ecole Polytechnique.
- [13] Stern M., Geary A L. (1957). *Electrochemical polarization: I. A theoretical analysis of the shape of polarization curves*. *Journal of the electrochemical society*, Vol 104, 559-563.
- [14] Din-Stirbu E L. (2005). *Comportement à la corrosion des alliages d'aluminium utilisés dans l'industrie automobile pour la fabrication de radiateur de chauffage*. Doctoral dissertation, Lyon, INSA.
- [15] Vargel Ch. (1999). *Corrosion de l'aluminium*. Dunod, 502.
- [16] Mansfeld F., Kendig M W., Lorenz W J. (1985). *Corrosion inhibition in neutral, aerated media*. *Journal of the Electrochemical Society*, Vol 132, 290-296.

Chapitre III: Présentation des résultats et discussion

Afin de veiller à la protection de l'environnement, diverses études envisagent l'utilisation des inhibiteurs de corrosion. Leurs avantages sont la protection de l'environnement, certes, mais aussi de la santé humaine et accessoirement la réduction des coûts.

Le comportement chimique et électrochimique de l'acier dans un milieu acide à 0,5M d'HCl, et cela en absence et en présence de la molécule inhibitrice dérivée du phosphanate a été étudié dans ce présent chapitre. Pour ce faire, l'efficacité inhibitrice a été estimée en procédant à la méthode gravimétrique (perte de poids) et aux méthodes électrochimiques (polarisation potentiodynamique et spectroscopie d'impédance électrochimique EIS).

En premier lieu, le travail a été réalisé à température ambiante puis celle-ci a été variée pour étudier son influence sur le système. Les paramètres thermodynamiques caractérisant le système ont été déterminés en traçant les isothermes d'adsorption, et le mécanisme d'adsorption de la molécule inhibitrice sur la surface de l'acier a été expliqué par une analyse physico-chimique à savoir la spectroscopie d'absorption atomique.

III.1. Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration en inhibiteur :

III.1.1. Étude chimique gravimétrique:

Pour déterminer l'efficacité inhibitrice sur une échelle de concentrations en inhibiteur, des mesures de perte de poids ont été effectuées dans 0,5MHCl en absence et en présence d'inhibiteur à différentes concentrations pendant 24h d'immersion et à température ambiante. La vitesse de corrosion (C_r) est calculée par la formule suivante :

$$C_r = \Delta W / S.t \text{ (mg/(cm}^2\text{.h))}$$

Où, ΔW ($W_1 - W_2$) représente la différence entre la masse initiale d'échantillon en acier et sa masse finale après immersion, S est la surface du métal exposée à la solution d'étude. La valeur de l'efficacité inhibitrice (η) est donnée par la formule suivante :

$$\eta(\%) = ((C_{r0} - C_r) / C_{r0}) * 100$$

Où, C_{r0} et C_r représentent respectivement les vitesses de corrosion en absence et en présence d'inhibiteur.

Les valeurs de l'efficacité d'inhibition ($\eta\%$) et de la vitesse de corrosion (C_r) obtenus à partir de la méthode gravimétrique pour différentes concentrations sont résumés dans le tableau III.1.

Tableau III.1: Variation de l'efficacité inhibitrice et de la vitesse de corrosion de l'acier dans 0,5M HCl en absence et en présence d'inhibiteur à différentes concentrations

[Inhibiteur] (mol/L)	m_1 (mg)	m_2 (mg)	Δm (mg)	C_r (mg/cm ² .h)	θ	$\eta\%$
0	2216,9	2207,1	9,8	$5,31.10^{-2}$	-----	-----
10^{-3}	2241,3	2239,4	1,9	$9,44.10^{-3}$	0,8222	82,22
10^{-4}	2329,8	2327,7	2,1	$1,14.10^{-2}$	0,7853	78,53
10^{-5}	2046,2	2043,6	2,6	$1,64.10^{-2}$	0,6911	69,11
10^{-6}	2264,3	2258,6	5,7	$3,3.10^{-2}$	0,3785	37,85

θ : Taux de recouvrement.

La molécule inhibitrice a montré une efficacité d'inhibition maximale de 82,22% dans 0,5M HCl à une concentration de 10^{-3} M, considérée comme une concentration optimale. L'augmentation de l'efficacité inhibitrice et la diminution de la vitesse de corrosion de l'acier dans 0,5M HCl en absence et en présence d'inhibiteur démontrent que le comportement de ce dernier peut être attribué à la formation d'une couche protectrice à la surface de l'acier qui prévient et retarde la dégradation de la surface du métal par le milieu agressif.

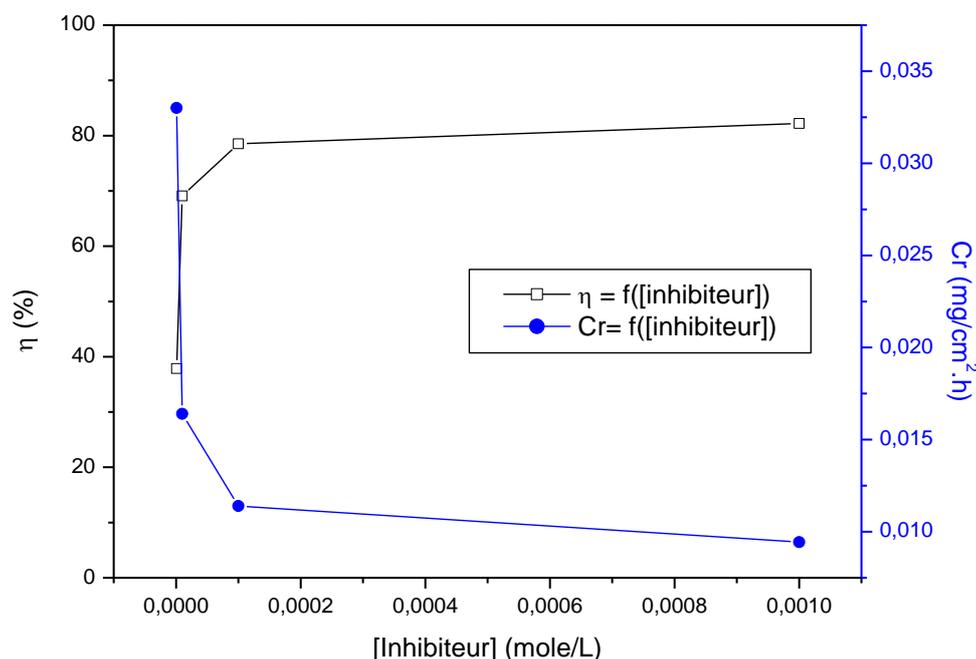


Figure III.1: Evolution de l'efficacité inhibitrice et de la vitesse de corrosion de l'acier dans 0,5M HCl en absence et en présence d'inhibiteur à différentes concentrations

L'analyse des résultats du tableau III.1 et de la figure III.1 montre clairement que la molécule possède d'excellentes propriétés inhibitrices de la corrosion de l'acier en milieu 0,5M HCl. Contrairement à la vitesse de corrosion, cette efficacité croît avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur, ce qui est certainement dû à l'augmentation de la surface recouverte par la molécule inhibitrice adsorbée. L'évaluation de l'efficacité inhibitrice par la perte de poids, ne permet pas l'approche des mécanismes d'inhibition mis en jeu.

III.1.1.1 Étude gravimétrique et méthode spectroscopique d'absorption atomique :

Afin de quantifier les ions métalliques (Fe^{2+}) dissous dans la solution acide 0,5M HCl en absence et en présence d'inhibiteur après 24h d'immersion aux mesures de pertes de poids à température ambiante, une analyse spectroscopique d'absorption atomique (SAA) a été réalisée pour les solutions agressives. Dans le tableau III.2 sont présentées les valeurs de l'efficacité inhibitrice obtenues par cette technique, celles-ci sont comparées avec celles obtenues par la méthode gravimétrique pour l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier dans 0,5M HCl en absence et en présence d'inhibiteur à différentes concentrations.

Tableau III.2: Variation de l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans 0,5M HCl en absence et en présence d'inhibiteur à différentes concentrations par la méthode d'analyse spectroscopique d'absorption atomique

[Inhibiteur] (mol/L)	C_r (mg/cm ² .h)	$\eta_G\%$	$[Fe^{2+}]_{SAA}$ (mg/L)	$\eta_{SAA}(\%)$
0	$5,31.10^{-2}$	-----	115,004	-----
10^{-3}	$9,44.10^{-3}$	82,22	21,1092	81,64
10^{-4}	$1,14.10^{-2}$	78,53	26,2246	77,19
10^{-5}	$1,64.10^{-2}$	69,11	36,3800	68,36
10^{-6}	$3,3.10^{-2}$	37,85	73,4375	36,14

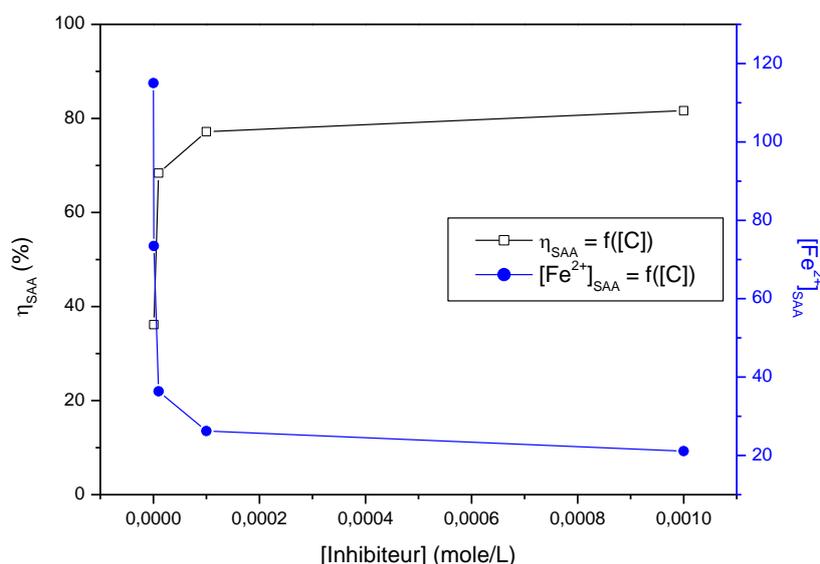


Figure III.2: Evolution de l'efficacité inhibitrice obtenue par la SAA et de la concentration en ions métalliques dissous dans la solution agressive en fonction de la concentration en inhibiteur

A partir du tableau III.2 et de la figure III.2, nous constatons qu'en augmentant l'apport du dérivé de phosphonate dans le milieu acide, la concentration des ions métalliques dissous dans les solutions agressives diminue par rapport à blanc (115,04 pour la solution vierge et 21,1092 pour la concentration optimale en inhibiteur). Ceci est peut-être dû à l'adsorption du dérivé de phosphonate sur la surface de l'acier, créant une barrière pour

empêcher la dissolution du métal et la formation de produits de corrosion [1, 2]. Les valeurs de l'efficacité inhibitrice obtenues par les deux méthodes sont pratiquement similaires.

III.1.2 Étude électrochimique de l'efficacité inhibitrice :

L'aspect qualitatif des techniques de mesures de polarisation à vitesse de balayage modérée et de la spectroscopie d'impédance électrochimique est de permettre d'accéder à des vitesses de réaction et à des valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système. L'analyse des courbes de polarisation et des diagrammes d'impédances a pour objectif d'apporter une meilleure connaissance des phénomènes impliqués dans le processus de corrosion et d'inhibition.

III.1.2.1 Suivi de la variation du potentiel libre de corrosion au cours du temps :

Prendre connaissance de l'évolution du potentiel d'un métal dans une solution permet de prévoir sa tendance à se corroder. Même si les renseignements ne sont que qualitatifs, nous pouvons observer des comportements très différents entre la solution à blanc et celle contenant l'inhibiteur organique à différentes concentrations.

Les courbes chrono-potentiométriques $E_{(i=0)} = f(t)$ (Fig. III.3) sont obtenues pendant 45 min d'immersion. Cette mesure permet de connaître la durée d'immersion minimale nécessaire pour que le système atteigne un état stationnaire.

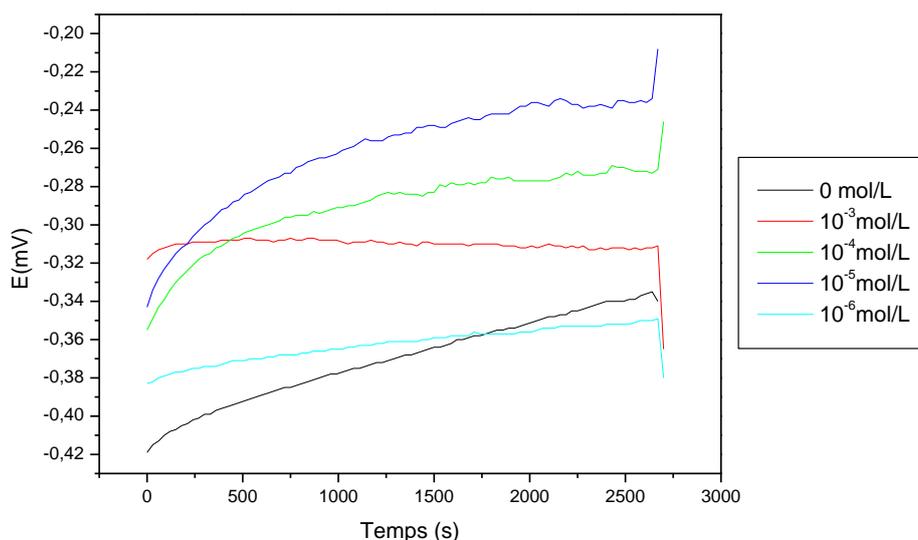


Figure III.3: Évolution du potentiel libre de la corrosion de l'acier dans 0,5M HCl en présence et en absence de l'inhibiteur organique à différentes concentrations

En absence de l'inhibiteur, la courbe indique une évolution du potentiel vers des valeurs de plus en plus positives, signe de la dégradation continue et de la dissolution du métal. L'évolution du potentiel est généralement attribuée à la modification de l'état de surface de l'échantillon [3]. Un état quasi-stationnaire est ensuite établi. Cette stabilisation peut être expliquée par un processus de blocage de la surface grâce aux produits de corrosion.

En présence du composé organique, le potentiel de corrosion évolue vers des valeurs positives, cet anoblissement est d'autant plus marqué que la concentration en inhibiteur est importante. L'évolution des courbes chrono-potentiométriques suggère la formation d'une couche protectrice due à l'adsorption du phosphonate.

Les courbes d'évolution du potentiel d'abandon semblent montrer que la surface métallique est progressivement protégée dans le cas de la solution contenant l'inhibiteur, alors que pour la solution à blanc, la surface n'offre pas de résistance au phénomène de corrosion. Ces constatations restent qualitatives et doivent, par la suite, être confirmées par d'autres mesures.

III.1.2.2 Mesure des courbes de polarisations et de la résistance de polarisation linéaire autour de E_{corr} :

Pour évaluer l'effet de l'inhibiteur sur la nature potentiodynamique de l'acier dans 0,5M HCl, les courbes cathodiques et anodiques ont été tracées en l'absence et en présence d'inhibiteur à différentes concentrations, à température ambiante et à une vitesse de balayage de 60 mV/min, en partant du potentiel de corrosion vers des potentiels plus négatifs pour les branches cathodiques et vers des potentiels plus positifs pour les branches anodiques. Avant toute manipulation, l'électrode est maintenue préalablement immergée pendant 45min au potentiel de corrosion pour faire tendre le système électrochimique vers un état stationnaire. Cette procédure a été adoptée pour se rapprocher le plus possible des conditions réelles de fonctionnement de l'électrode en acier et en prenant compte de l'effet des produits de corrosion. Divers paramètres potentiodynamiques tels que la densité du courant de corrosion i_{corr} , le potentiel de corrosion E_{corr} ont été dérivés du tracé de Tafel et sont indiqués dans le tableau III.3. La densité du courant de corrosion i_{corr} est calculée en extrapolant le segment linéaire des courbes cathodique et anodique à partir duquel les efficacités d'inhibition ont été calculées.

Les efficacités inhibitrices déduites à partir de polarisation (η_{pol}) sont calculées à partir de la relation suivante :

$$\eta_{pol} (\%) = ((i_{corr0} - i_{corr}) / i_{corr0}) * 100$$

Où i_{corr0} et i_{corr} correspondent respectivement aux densités de courant enregistrées dans la solution en l'absence et en présence de l'inhibiteur. Les paramètres électrochimiques ainsi que les efficacités inhibitrices sont reportés dans le tableau III.3.

Les valeurs de la résistance de polarisation R_p sont déterminées par le biais de la formule suivante :

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303 \cdot i_{corr} \cdot (\beta_a + \beta_c)} (\Omega \cdot cm^2)$$

Tableau III.3: Paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier dans 0,5M HCl en absence et en présence d'inhibiteur à différentes concentrations et à température ambiante

[Inhibiteur] (mol/L)	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} (mA/cm ²)	R_p ($\Omega \cdot cm^2$)	η_{Pol} (%)
0	-392,95	0,2	56,06	-----
10⁻³	-308,1	0,0376	313,13	81,2
10 ⁻⁴	-248,12	0,1285	181,56	74,96
10 ⁻⁵	-208,63	0,1589	137,52	69,2
10 ⁻⁶	-343,21	0.3168	91,12	38,25

L'ajout de l'inhibiteur induit une diminution importante de la densité du courant de corrosion i_{corr} qui s'accompagne avec l'augmentation de la résistance de polarisation R_p et de l'efficacité inhibitrice. Une très bonne protection de la corrosion du métal dans 0,5M HCl de 85,71% est observée en présence de la concentration optimale en inhibiteur. Ce résultat peut être attribué à l'adsorption des composés organiques de la molécule dérivée de phosphonate sur la surface du métal, ce qui traduit le blocage des sites actifs et la réduction de l'attaque des ions agressifs à l'interface métal/acide [5, 6, 7].

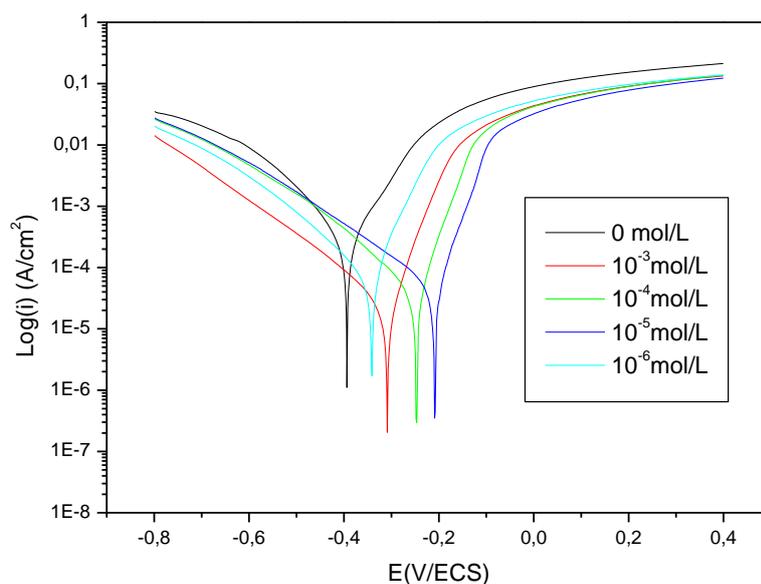


Figure III.4: Courbes de polarisation de l'acier dans 0,5M HCl en absence et en présence d'inhibiteur à différentes concentrations et à température ambiante

L'examen de la figure III.4 montre que l'ajout du composé inhibiteur diminue les densités de courant anodiques et cathodiques, réduisant ainsi la dissolution de l'acier. Le déplacement vers un potentiel de corrosion plus positif est lié au blocage du centre actif présent sur la surface de l'acier dans les milieux acides agressifs [4]. Ces résultats suggèrent que cette molécule agit comme un inhibiteur de type mixte pour la corrosion de l'acier dans 0,5 M HCl.

Cette méthode électrochimique stationnaire est toutefois insuffisante pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes, il faudra donc faire appel aux techniques transitoires.

III.1.2.3 Mesures des impédances électrochimiques :

Afin d'approfondir l'étude, l'appel à la méthode spectroscopique des impédances électrochimiques est primordial, elle est non destructive puissante, rapide et précise pour évaluer les piqûres et autres formes de corrosion [8]. Les mesures sont effectuées en mode potentiostatique, avec un signal sinusoïdal d'amplitude de 10 mV sur un domaine de fréquence allant de 10mHz à 100 kHz après 45 min d'immersion au potentiel de corrosion.

Les valeurs de l'efficacité inhibitrice déduites par les impédances sont présentées dans le tableau III.4, elles sont déterminées à partir de l'expression suivante :

$$\eta_{imp}(\%) = ((R_{tc} - R_{tc0})/R_{tc}) * 100$$

Avec R_{tc} et R_{tc0} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$), la résistance de transfert de charge déterminée graphiquement.

Les valeurs de la capacité électrochimique à double couche (C_{dl}) ont été calculés à la fréquence f_{max} , à laquelle la composante imaginaire de l'impédance est maximale ($-Z_{max}$) par l'équation suivante :

$$C_{dl} = 1/(2f_{max}\pi R_{tc})$$

Tableau III.4: Variation de l'efficacité inhibitrice par EIS de l'acier dans 0,5M HCl en présence d'inhibiteur à différentes concentrations et à températures ambiante

[Inhibiteur] (mol/L)	R_{tc} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	f_{max} (Hz)	C_{dl} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	η_{imp} (%)
0	65,80	28,31	85,48	----
10^{-3}	263,55	87,77	6,88	75,02
10^{-4}	238,64	88,63	7,52	73,20
10^{-5}	219,94	83,75	8,64	70,21
10^{-6}	105,52	42,66	35,37	37,52

Les données du tableau III.4 montrent que les valeurs de la résistance de transfert de charge R_{tc} augmentent avec la concentration en inhibiteur et avec elles l'efficacité inhibitrice, confirmant que la corrosion de l'acier est contrôlée par un processus de transfert de charge.

Les diagrammes de Nyquist de l'acier dans 0.5M HCl en absence et en présence d'inhibiteur à différentes concentrations et à température ambiante sont présentés dans la figure III.5.

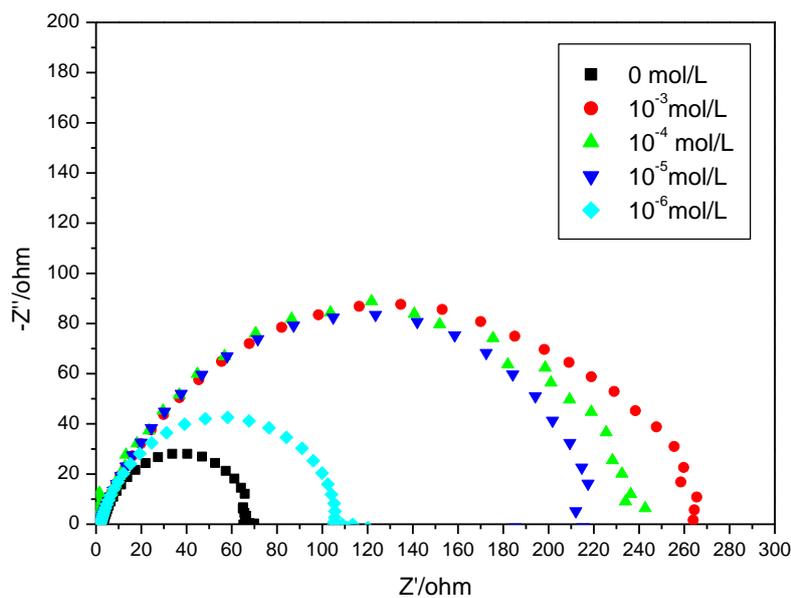


Figure III.5: Diagrammes de Nyquist de l'acier dans 0,5M HCl en absence et en présence d'inhibiteur à différentes concentrations et à température ambiante

Les diagrammes d'impédances obtenus pour la corrosion de l'acier dans 0,5M HCl en absence et en présence de l'inhibiteur à différentes concentrations ont montré que des boucles capacitives de demi-cercles, leurs diamètres croissent avec l'augmentation de la concentration du dérivé de phosphonate, indiquant le renforcement du film inhibiteur.

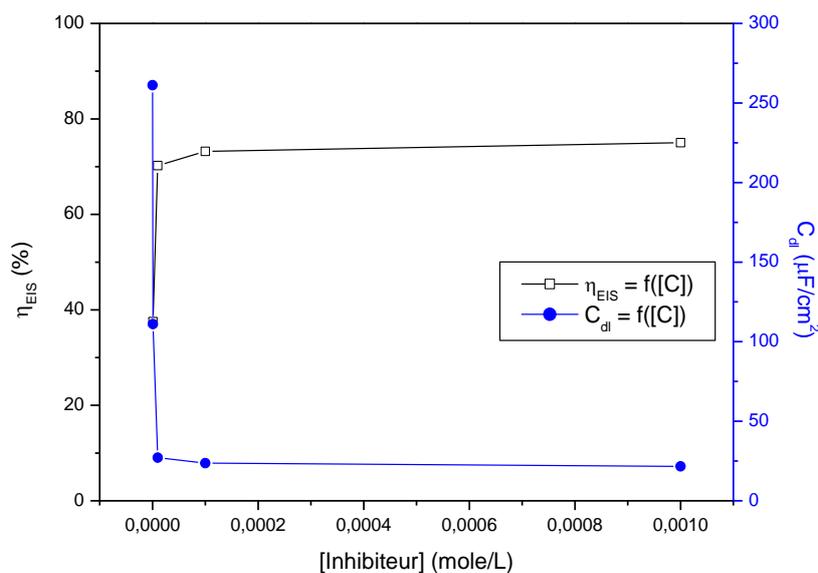


Figure III.6: Variation de la capacité à double couche (C_{dl}) et de l'efficacité inhibitrice (η_{imp}) de la corrosion de l'acier dans 0,5M HCl en absence et en présence d'inhibiteur

A partir de la figure III.6, on constate une diminution de la capacité de la double couche C_{dl} avec l'augmentation de la concentration du dérivé de phosphonate est due à l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface métallique conduisant à la formation d'une couche protectrice [9].

Les valeurs de la variation de l'efficacité inhibitrice obtenues par les trois méthodes, à savoir, la gravimétrie, les mesures des courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédances électrochimique, exploitées pour l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier dans 0,5M HCl en fonction de la concentration en inhibiteur et à température ambiante sont illustrées par l'histogramme de la figure III.7.

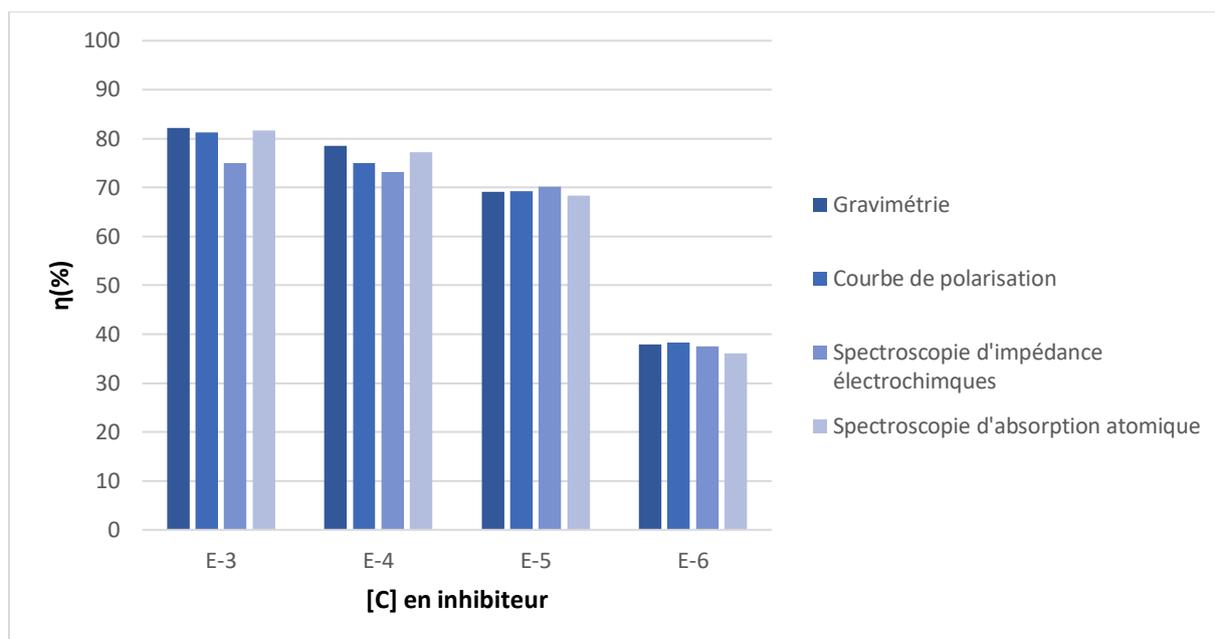


Figure III.7: Variation de l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans 0,5M HCl en fonction de la concentration en inhibiteur obtenue par les trois méthodes expérimentales

D'après l'histogramme, les résultats expérimentaux de l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans 0,5M HCl en fonction de la concentration en inhibiteur obtenues par les trois méthodes sont en cohérence et en bon accord.

III.2 Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la température :

L'un des facteurs affectant le comportement d'un matériau dans un environnement corrosif est l'augmentation de la température. Elle peut modifier l'interaction métal/inhibiteur en accélérant la réaction de corrosion et peut conduire à l'affaiblissement de la résistance à la corrosion de l'acier.

III.2.1 Étude chimique gravimétrique :

Afin d'évaluer la stabilité du comportement inhibiteur du dérivé de phosphonate sur une échelle de température, une autre étude gravimétrique a été effectuée dans 0,5M HCl en absence et en présence de la concentration optimale en inhibiteur (10^{-3} M) pendant un temps d'immersion de 24h et à des températures de 25°C, 35°C, 45°C et 55°C. Les résultats ainsi obtenus sont présentés dans le tableau III.5 et la figure III.8.

Tableau III.5: Effet de la température sur l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans 0,5M HCl en présence d'inhibiteur à la concentration optimale (10^{-3} M) à différentes températures

Température (°C)	[Inhibiteur] (mole/L)	m_1 (mg)	m_2 (mg)	Δm (mg)	C_r (mg/cm ² .h)	θ	$\eta\%$
25	Blanc	2216,9	2207,1	9,8	$5,31 \cdot 10^{-2}$	-----	-----
	10^{-3}	2241,3	2239,4	1,9	$9,44 \cdot 10^{-3}$	0,8222	82,22
35	Blanc	1755,8	1735,6	20,2	$1,32 \cdot 10^{-1}$	-----	-----
	10^{-3}	2370,4	2364,7	5,7	$3,49 \cdot 10^{-2}$	0,7356	73,56
45	Blanc	1868,1	1832,5	35,6	$2,33 \cdot 10^{-1}$	-----	-----
	10^{-3}	2162,0	2155,5	6,5	$3,77 \cdot 10^{-2}$	0,8381	83,81
55	Blanc	2189,6	2072,9	116,7	$6,77 \cdot 10^{-1}$	-----	-----
	10^{-3}	2224,6	2199,8	24,8	$1,43 \cdot 10^{-1}$	0,7887	78,87

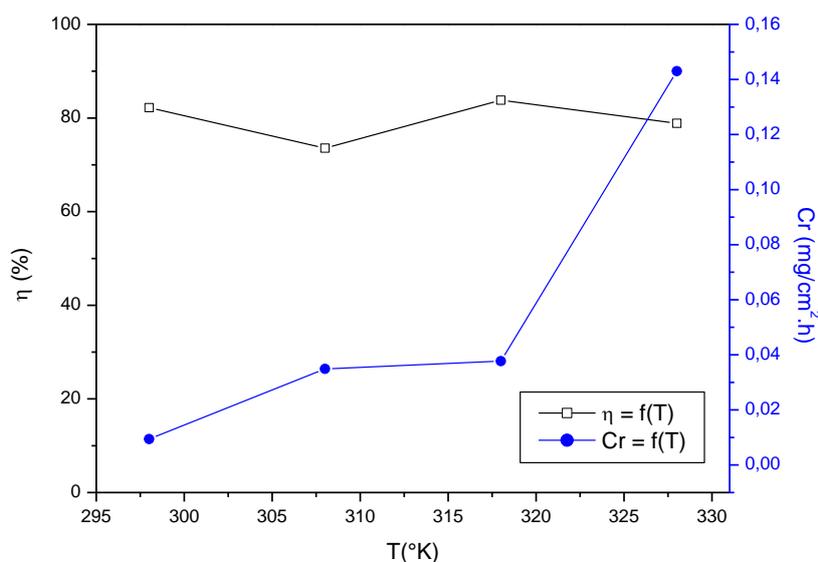


Figure III.8: Variation de l'efficacité inhibitrice et de la vitesse de corrosion de l'acier dans 0,5M HCl à la concentration optimale en inhibiteur (10^{-3} M) et à différentes températures

Il est évident d'après le tableau III.5 et la figure III.8 que l'efficacité inhibitrice du dérivé de phosphonate est quasi constante avec l'augmentation de la température malgré un taux plus intensifié du processus de corrosion. Cela explique l'existence d'une forte adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier.

III.2.1.1 Isothermes d'adsorption :

Les informations fondamentales sur l'interaction entre l'inhibiteur et la surface de l'acier sont dérivées des isothermes d'adsorption. Les isothermes les plus couramment utilisées sont ceux de Langmuir, Temkin et Frumkin. Parmi les différents isothermes, l'inhibiteur donne une ligne droite sur le graphe $C/\theta=f(C)$ avec un coefficient de régression proche de 1 (figure III.9(A)), suggérant que l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier dans la gamme de température étudiée suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir qui peuvent être représentées par l'équation suivante :

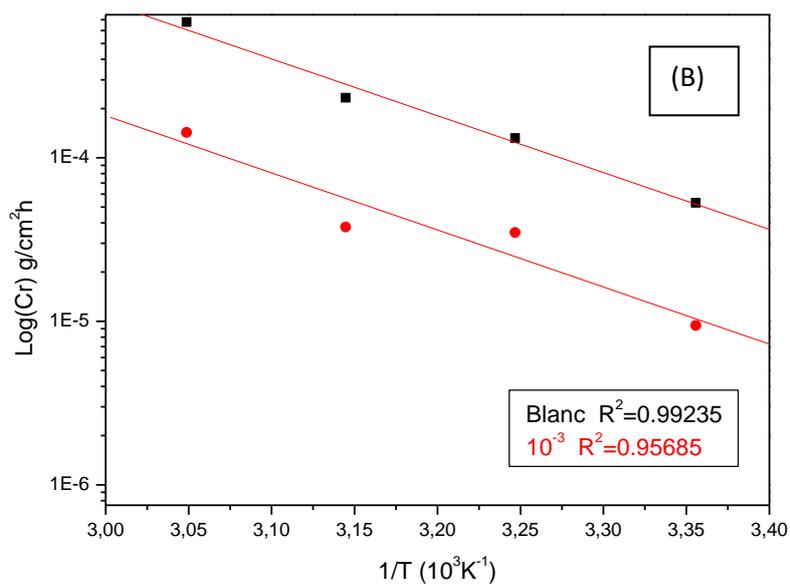
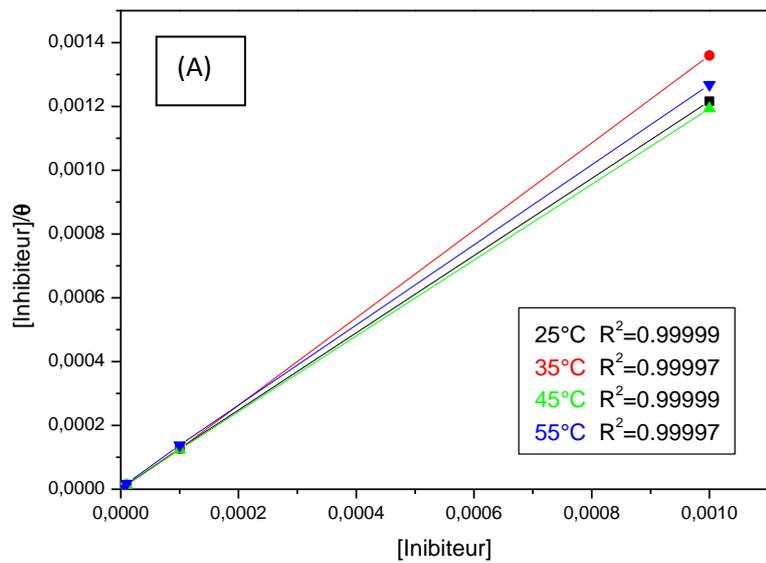
$$\frac{C_i}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_i$$

Où K_{ads} désigne la constante d'équilibre pour le processus d'adsorption qui dépend de la valeur de l'énergie libre de Gibbs d'adsorption (ΔG_{ads}) par la relation suivante :

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = -RT \ln (55,5 K_{ads})$$

Où, R est la constante des gaz parfaits, T est la température et 55,5 est la concentration de l'eau en mol/L^{-1} [10].

Les valeurs de la constante d'équilibre pour le processus d'adsorption K_{ads} et de l'énergie libre de Gibbs d'adsorption ΔG_{ads} calculées à partir de la figure III.9 (A) sont rassemblées dans le tableau III.6.



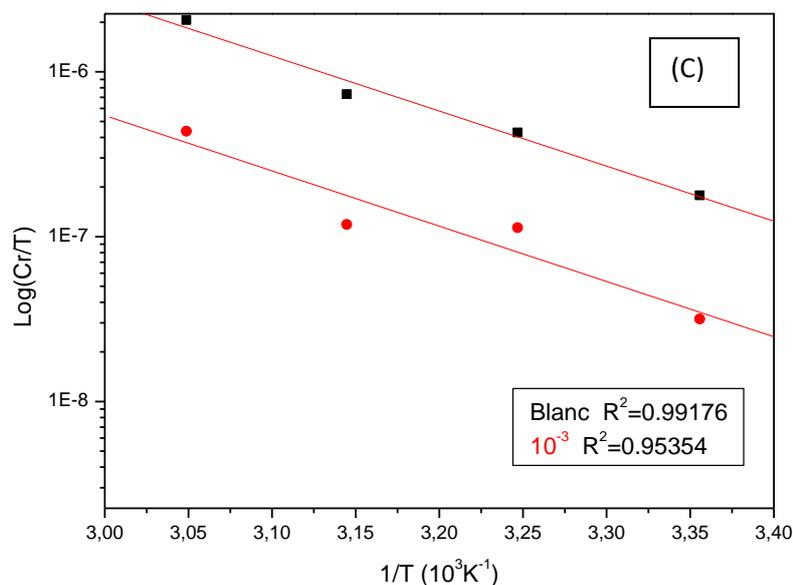


Figure III.9: (A) Tracé de l'isotherme de Langumir pour l'adsorption de l'inhibiteur sur l'acier dans 0,5M HCl en présence la concentration optimale en inhibiteur à différentes températures, (B) Tracé d'Arrhenius pour la vitesse de corrosion Cr de l'acier dans 0,5M HCl en absence et en présence de la concentration optimale en inhibiteur à différentes températures, (C) Tracés des états de transition pour la vitesse de corrosion Cr de l'acier dans 0,5M HCl en absence et en présence de la concentration optimale en inhibiteur à différentes températures

Tableau III.6 : Valeurs de K_{ads} et de ΔG_{ads}° de l'inhibiteur à concentration optimale pour l'acier dans 0,5M HCl à différentes températures

[Inhibiteur] (M)	$K_{ads}(10^4 M^{-1})$				$-\Delta G_{ads}^{\circ}(\text{kJ/mole})$			
	298	308	318	328	298	308	318	328
10^{-3}	19,85	103,25	25,79	17,5	40,174	45,722	55,710	43,892

Les grandes valeurs de K_{ads} dans tout le domaine de la température indiquent la présence d'une forte inhibition de la corrosion.

Les valeurs négatives de ΔG_{ads} indiquent que l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier dans 0,5M HCl est un processus spontané et que la couche adsorbée est stable. Généralement, les valeurs de ΔG_{ads} de -20 kJ/mol^{-1} ou moins négatives reflètent l'interaction

électrostatique entre les molécules chargées et la surface chargée de l'acier, physisorption. Et les valeurs de ΔG_{ads} de -40 kJ/mol^{-1} ou plus négatives sont associées au partage ou au transfert de charge des molécules inhibitrices vers la surface métallique pour former une liaison de coordination, chimisorption [11].

Dans le cas présent, les valeurs de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ varient de $-40,174$ à $-55,710 \text{ kJ/mole}$ suggérant que l'interaction de l'inhibiteur sur la surface de l'acier implique l'adsorption chimique.

III.2.1.2 Paramètres d'activation thermodynamique :

Les énergies d'activation de l'inhibiteur ont été déterminées en utilisant l'équation d'Arrhenius [12] :

$$Cr = A \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right)$$

Où Ea est l'énergie d'activation apparente, R est la constante des gaz parfaits et A est le facteur de pré-exponentiel d'Arrhenius à température T .

Le tracé de $\log(Cr) = f(1/T)$ (tracé d'Arrhenius) donne une ligne droite (Figure III.9 (B)), à partir de la pente ($-Ea/2,303R$) dont les énergies d'activation ont été calculées et présentées dans le tableau III.7, qui révèle que les énergies d'activation en présence d'inhibiteur sont pratiquement similaires qu'en son absence, ce qui indique que l'augmentation de la température n'influe pas sur le comportement inhibiteur du dérivé de phosphonate [13]. Ce qui confirme que l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier est de type chimique (chimisorption).

Les deux autres paramètres thermodynamiques à savoir ΔH^* (enthalpie d'activation) et ΔS^* (entropie d'activation) ont également été calculés en utilisant l'équation de l'état de transition [14] :

$$Cr = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S^*}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^*}{RT}\right)$$

Où h est la constante de Plank, N est le nombre d'Avogadro, ΔS^* est l'entropie d'activation et ΔH^* est l'enthalpie d'activation.

La figure III.9(C) représente le tracé de $\log(Cr/T) = f(1/T)$ (tracé de l'état de transition) donnant une droite, à partir de la pente $-\Delta H^*/2,303R$ et de l'ordonnée à l'origine

$\log(R/Nh) + (\Delta S^*/2,303R)$ dont les valeurs de ΔS^* et ΔH^* ont été calculées et présentées dans le tableau III.7, qui révèle que la valeur de ΔH^* pour la dissolution de l'acier dans 0.5M HCl en présence d'inhibiteur est un peu plus élevée (64,34kJ/mol) que celle en son absence (63,97kJ/mol). La valeur positive et plus importante de ΔH^* montrent que la dissolution de l'acier est un processus endothermique. L'étude du tableau III.7, révèle que la valeur de ΔS^* s'est déplacée vers une valeur plus négative suggérant la formation d'un composé complexe de l'inhibiteur adsorbé sur la surface métallique, les molécules étaient dispersées dans la solution, mais au cours du processus d'adsorption, les molécules inhibitrices étaient adsorbées de manière ordonnée sur la surface de l'acier.

Tableau III.7: Paramètres d'activation pour la dissolution de l'acier dans 0.5HCl en absence et en présence de la concentration optimale en inhibiteur à différentes températures

[Inhibiteur] (mol/L)	Ea (kJ/mole)	ΔH^* (kJ/mole)	ΔS^* (J/K ⁻¹ .mole ⁻¹)
Blanc	66,5702	63,9717	-193,106
10 ⁻³	66,84	64,3401	-373,0327

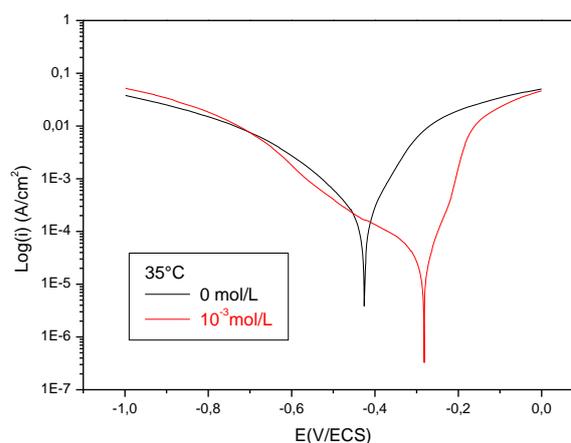
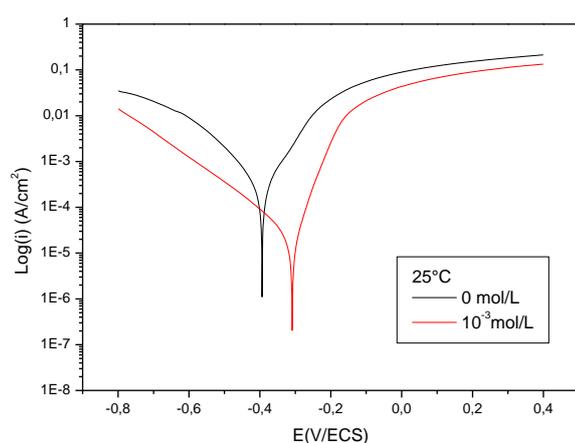
III.2.2 Mesures des courbes polarisations et de la résistance de polarisation linéaire autour d'E_{corr} :

Dans le but d'étudier l'influence de l'augmentation de la température sur l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier, une autre mesure potentiodynamique a été réalisée dans 0,5M HCl en absence et en présence de la concentration optimale en inhibiteur (10⁻³M) à des températures comprises entre 25°C et 55°C. Les valeurs de la densité de courant de corrosion i_{corr} , du potentiel de corrosion de l'acier E_{corr} et de l'efficacité inhibitrice η en fonction de la température sont présentées dans le tableau III.8.

Tableau III.8: Paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier dans 0,5M HCl en absence et en présence de la concentration optimale en inhibiteur à différentes températures

Température (°C)	[Inhibiteur] (mol/L)	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} (mA/cm ²)	η_{pol} (%)
25	Blanc	-392,95	0,2	-----
	10^{-3}	-308,1	0,0376	81,2
35	Blanc	-428,4	0,34	-----
	10^{-3}	-281,4	0,1239	63,55
45	Blanc	-334,3	1,1	-----
	10^{-3}	-82,5	0,1809	83,55
55	Blanc	-406,3	2,11	-----
	10^{-3}	-500,4	0,484	77,06

L'évolution de la densité de courant et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans 0,5M HCl en présence de la concentration optimale en inhibiteur en fonction de la température est présentée graphiquement sur la figure III.11, cela permettra de prendre conscience de l'influence de la température sur le pouvoir inhibiteur du dérivé de phosphonate sur la corrosion de l'acier en milieu acide (0,5M).



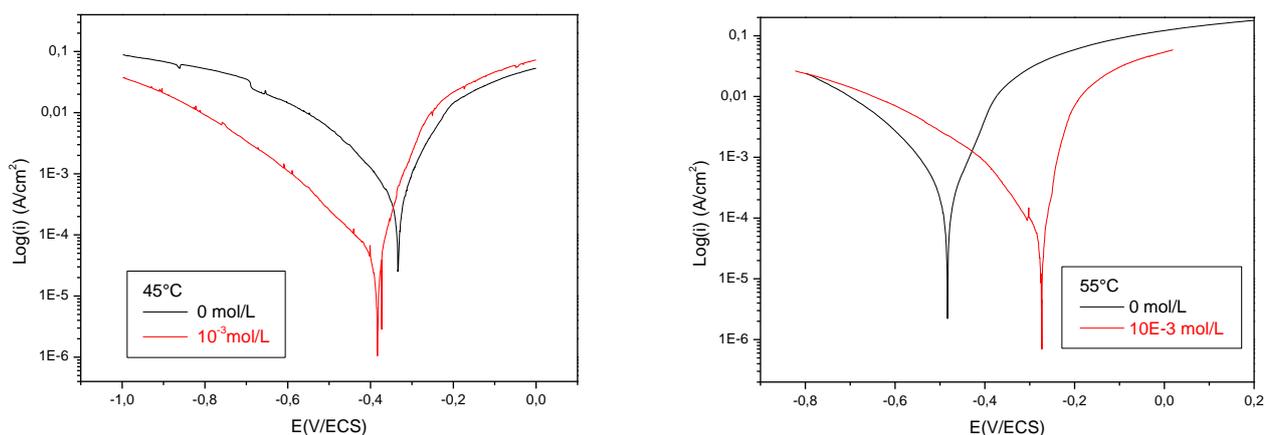


Figure III.10: Courbes de polarisation de l'acier dans 0,5M HCl en absence et en présence de la concentration optimale en inhibiteur à différentes températures

Comme le montrent la figure III.10 et le tableau III.8, la densité de courant de corrosion augmente avec l'augmentation de la température en présence de la concentration optimale en inhibiteur. Une légère variation des valeurs de l'efficacité inhibitrice sont observées dans la gamme de températures étudiées. Ainsi, le composé peut être considéré comme un inhibiteur efficace à des fortes températures.

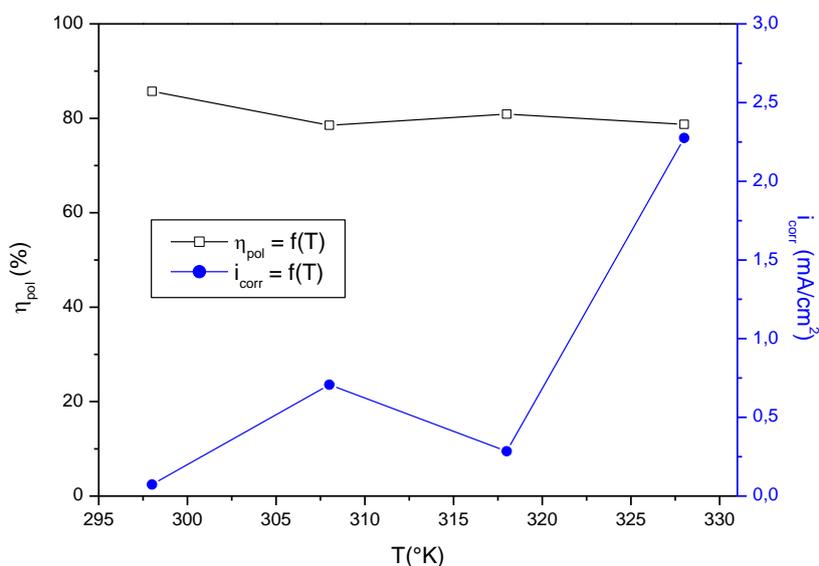


Figure III.11: Evolution de la densité de courant et de l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans 0,5M HCl en présence de la concentration optimale en inhibiteur en fonction de la température

D'après la figure III.11, on constate que la variation de l'efficacité inhibitrice est quasi constante dans le domaine de température étudiée. Elle varie entre 85,71 à 25°C et 78,73 à 55°C.

III.2.3 Mesures des impédances électrochimiques :

Afin de confirmer l'effet de la température sur le pouvoir inhibiteur du dérivé de phosphonate, d'autres mesures spectroscopiques d'impédances électrochimiques de l'acier dans 0,5M HCl en absence et en présence de la concentration optimale en inhibiteur (10^{-3} M) à des températures comprises entre 25°C et 55°C ont été effectués.

Les valeurs de l'efficacité inhibitrice par spectroscopie d'impédance électrochimique de la corrosion de l'acier dans 0,5M HCl en présence de la concentration optimale en inhibiteur à différentes températures sont réunies dans le tableau III.9.

Tableau III.9: Variation de l'efficacité inhibitrice par EIS de l'acier dans 0.5M HCl en absence et en présence de la concentration optimale en inhibiteur

Température (°C)	[Inhibiteur] (mol/L)	$R_{tc}(\Omega.cm^2)$	F_{max} (Hz)	C_{dl} ($\mu F/cm^2$)	η_{EIS} (%)
25	Blanc	65,80	28,31	85,48	-----
	10^{-3}	263,55	87,77	6,88	75,02
35	Blanc	33,11	14,36	334,90	-----
	10^{-3}	241,78	81,95	8,03	86,30
45	Blanc	23,06	10,05	687,09	-----
	10^{-3}	212,43	71,31	10,51	89,14
55	Blanc	22,47	9,69	731,33	-----
	10^{-3}	144,12	52,10	21,20	84,40

Les résultats obtenus en absence d'inhibiteur permettent de déduire une nette diminution de la résistance de transfert de charge R_{tc} en fonction de la température contrairement à la capacité de la double couche C_{dl} qui augmente. Par contre en présence

d'inhibiteur, on constate que les valeurs de R_{tc} augmentent fortement dans tout le domaine de température étudié, ceci confirme que le pouvoir inhibiteur du dérivé de phosphonate n'est pas influencé par l'augmentation de la température.

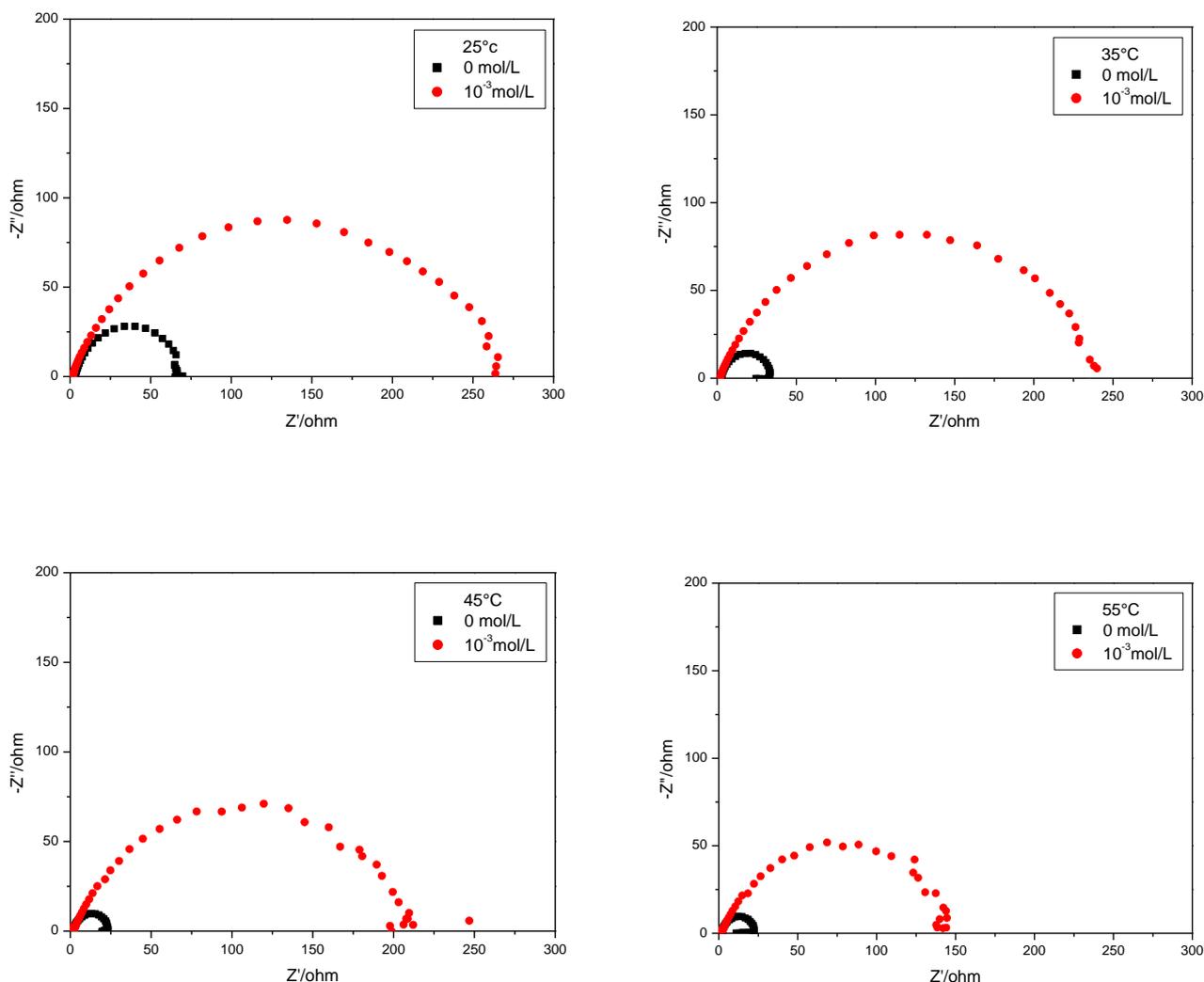


Figure III.12: Diagrammes de Nyquist de la corrosion de l'acier dans 0,5M HCl en absence et en présence de la concentration optimale en inhibiteur à différentes températures.

Les tracés de Nyquist révèlent l'existence d'une seule boucle capacitive dont le diamètre diminue avec l'augmentation de la température dans le milieu agressif étudié. On constate également que la variation de l'efficacité est quasi constante dans tout le domaine de température étudié. Parallèlement, les valeurs de la capacité de la double couche augmentent avec l'augmentation de la température. Ceci montre que le film adsorbé résiste à la température.

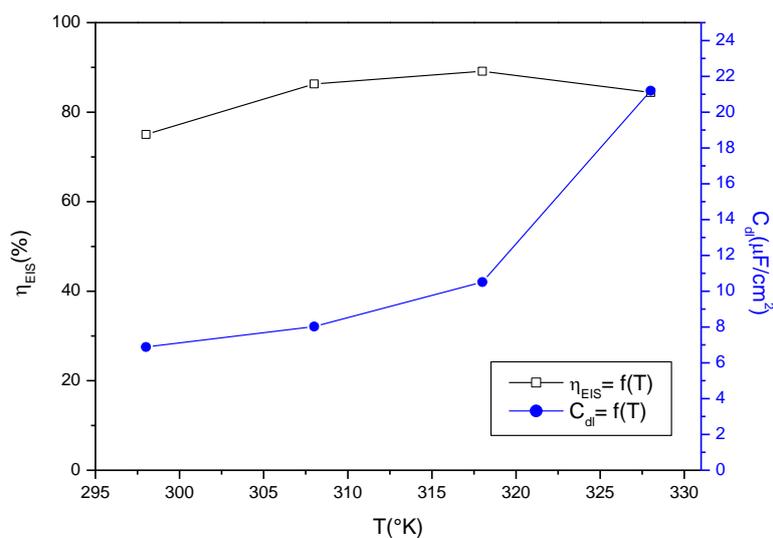


Figure III.13: Evolution de l'efficacité inhibitrice et de la capacité de la double couche obtenue par EIS de l'acier dans 0,5M HCl en présence de la concentration optimale en inhibiteur à différentes températures

L'évolution de l'efficacité inhibitrice et de la capacité de la double couche est illustrée dans la figure III.13.

III.3 Effet de la concentration du milieu agressif en présence de l'inhibiteur :

Afin de vérifier le pouvoir inhibiteur de la molécule dans des milieux fortement corrosifs, une étude de la variation de l'efficacité inhibitrice par la méthode chimique de perte de poids a été réalisée dans une gamme de concentration en milieu agressif allant de 0,5 à 2M en absence et en présence d'inhibiteur à $10^{-3}M$ et à température ambiante. Les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau III.10 et la figure III.14.

Tableau III.10: Variation de l'efficacité inhibitrice et de la vitesse de corrosion de l'acier en fonction de la concentration du milieu agressif en absence et présence de $10^{-3}M$ d'inhibiteur

Concentration en milieu agressif	m_1 (mg)	m_2 (mg)	Δm (mg)	Cr ($mg/cm^2.h$)	θ	$\eta(\%)$
0,5M HCl	2216,9	2207,1	145,9	$5,31.10^{-2}$	-----	-----
0,5M HCl + $10^{-3}M$ d'inhibiteur	2241,3	2239,4	1,9	$9,44.10^{-3}$	0,8222	82,22
1M	2177,3	2174,0	3,3	$1,91.10^{-2}$	-----	-----
1 M HCl + $10^{-3}M$ d'inhibiteur	2558,7	2557,5	1,2	$6,52.10^{-3}$	0,6586	65,86
1,5M	1321	1315,4	5,6	$3,79.10^{-2}$	-----	-----
1,5M HCl + $10^{-3}M$ d'inhibiteur	2302,8	2300,6	2,2	$1,34.10^{-2}$	0,6338	63,38
2M	2176,1	2170,1	6	$3,79.10^{-2}$	-----	-----
2M HCl + $10^{-3}M$ d'inhibiteur	2367,9	2365,4	2,5	$1,45.10^{-2}$	0,6174	61,74

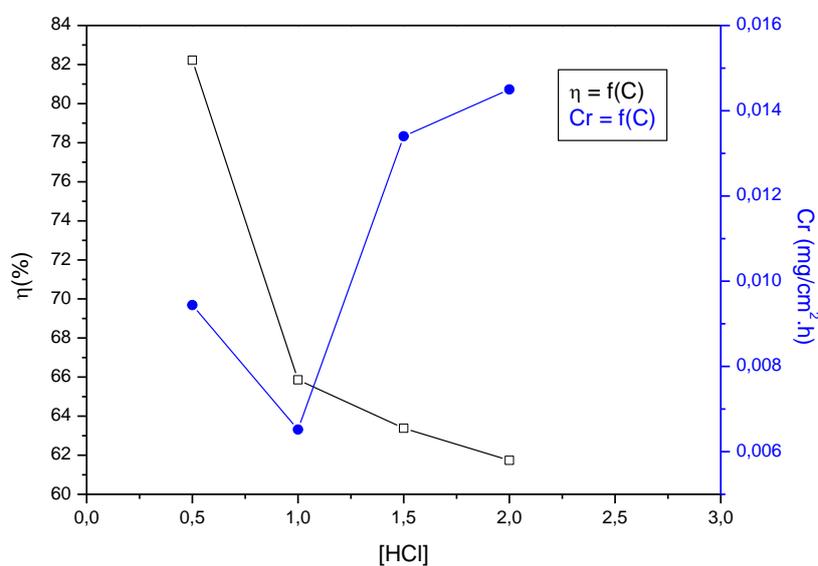


Figure III.14: Evolution de l'efficacité inhibitrice et de la vitesse de corrosion de l'acier en fonction de la concentration du milieu agressif en absence et en présence d'inhibiteur

La diminution de l'efficacité inhibitrice de 82,22% à 61,74% peut être attribuée à une agressivité accrue des solutions avec l'augmentation de la concentration en acide, elle est également responsable de la forte vitesse de corrosion résultante de ces concentrations. Du fait des résultats obtenus, On peut conclure que le nouveau composé à une concentration de 10^{-3}M peut inhiber l'acier dans des milieux à des fortes concentrations agressives de HCl.

Références bibliographiques

- [1] Umoren S A., Eduok U M., Solomon M M., Udo A P. (2016). Corrosion inhibition by leaves and stem extracts of *Sida acuta* for mild steel in 1 M H₂SO₄ solutions investigated by chemical and spectroscopic techniques. *Arabian journal of chemistry*, Vol 9, 209-224.
- [2] Abboud Y., Hammouti B., Abourriche A., Bennamara A., Hannache H. (2012). 5-Naphthylazo-8-hydroxyquinoline (5NA8HQ) as a novel corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution. *Research on Chemical Intermediates*, Vol 38, 1591-1607.
- [3] Emergul K C., Hayvali M. (2006). Study on the inhibition of mild steel corrosion by various amino group of organic compounds in different acidic medium. *Corrosion Science*, Vol 48, 797-802.
- [4] De Souza S., Spinelli A. (2009). Caffeic acid as a green corrosion inhibitor for mild steel. *Corrosion science*, Vol 51, 642-649.
- [5] Jmiai A., El Ibrahimy B., Tara A., Oukhrib R., El Issami S., Jbara O., Hilali M. (2017). Chitosan as an eco-friendly inhibitor for copper corrosion in acidic medium: protocol and characterization. *Cellulose*, Vol 24, 3843-3867.
- [6] Qiang Y., Zhang S., Yan S., Zou X., Che S. (2017). Three indazole derivatives as corrosion inhibitors of copper in a neutral chloride solution. *Corrosion Science*, Vol 126, 295-304.
- [7] Yuce A O., Kardas G. (2017). Adsorption and Inhibition effect of 2-thiohydantoin on mild steel corrosion in 0,1M HCl. *Corrosion Science*, Vol 58, 86-94.
- [8] Zhang P Q., Wu J X., Zhang W Q., Lu X Y., Wang K. (1993). A pitting mechanism for passive 304 stainless steel in sulphuric acid media containing chloride ions. *Corrosion science*, Vol 34, 1343-1354.
- [9] Solmaz R., Kardas G., Yazıcı B., Erbil M. (2008). Surf de colloïdes. *Physicochimique. Engineering Aspects*, Vol 7, 312-321.
- [10] Bouklah M., Hammouti B., Lagrenee M., Bentis F. (2006). Thermodynamic properties of 2, 5-bis (4-methoxyphenyl)-1, 3, 4-oxadiazole as a corrosion inhibitor for mild steel in normal sulfuric acid medium. *Corrosion science*, Vol 48, 2831-2842.
- [11] Hosseini M., Mertens S F., Arshadi M R. (2003). Synergism and antagonism in mild steel corrosion inhibition by sodium dodecylbenzenesulphonate and hexamethylenetetramine. *Corrosion Science*, Vol 45, 1473-1489.
- [12] Quraishi M A., Khan S. (2005). Thiadiazoles-A potential class of heterocyclic inhibitors for prevention of mild steel corrosion in hydrochloric acid solution. *Chemical technicians*, Vol 12, 576-580.
- [13] Hosseini S M A., Azimi A. (2009). The inhibition of mild steel corrosion in acidic medium by 1-methyl-3-pyridin-2-yl-thiourea. *Corrosion Science*, Vol 51, 728-732.

Références bibliographiques

- [14] Li X., Deng S., Fu H., Mu G. (2008). Synergistic inhibition effect of rare earth cerium (IV) ion and anionic surfactant on the corrosion of cold rolled steel in H₂SO₄ solution. Corrosion Science, Vol 50, 2635-2645.

Conclusion

L'intérêt de ce présent travail était d'étudier l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans 0,5M HCl par un nouveau dérivé de phosphonate. Pour ce faire, l'influence de la concentration en inhibiteur et de la température sur le processus de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur a été étudiée par la méthode chimique de perte de poids et la méthode électrochimique stationnaire des mesures des courbes de polarisation et transitoire de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Les résultats obtenus par la méthode gravimétrique ont révélés que le nouveau dérivé de phosphonate est capable de prévenir et de protéger efficacement l'acier dans un milieu agressif 0,5M HCl, pour cela une inhibition importante atténuant 82,22% pour la plus forte concentration en inhibiteur 10^{-3} considérée comme optimale a été enregistrée. Cette efficacité décroît avec la diminution de la concentration en inhibiteur.

L'étude par polarisation potentiodynamique et l'exploitation des droites de Tafel ont mis en évidence l'effet inhibiteur du dérivé de phosphonate sur la corrosion de l'acier aux concentrations utilisées. Son efficacité inhibitrice croît avec l'augmentation de la concentration, sa valeur la plus importante est de 85,71% pour une concentration de 10^{-3} en inhibiteur. Il a été montré que le composé inhibiteur est de caractère mixte et agit par simple adsorption en bloquant les sites cathodiques et anodiques de la surface de l'acier. Il forme une couche à la surface du matériau.

Les diagrammes au potentiel de corrosion obtenus par la méthode des impédances électrochimiques ont la même allure quel que soit la concentration en inhibiteur ou la température. Ils sont formés par une boucle capacitive aux hautes fréquences attribuées au transfert de charge sur une surface hétérogène irrégulière, ces mêmes diagrammes ont permis de confirmer l'effet inhibiteur du dérivé de phosphonate par adsorption de ce dernier sur la surface du métal.

Par ailleurs, l'adsorption de l'inhibiteur se fait selon l'isotherme de Langmuir. Les valeurs d'efficacité inhibitrices déterminées par les trois méthodes (gravimétrique, courbes de polarisations, et spectroscopie d'impédance électrochimique.) sont en cohérence.

Enfin, une étude détaillée sur l'effet de la température a été menée en absence et présence de la concentration optimale en inhibiteur afin d'extraire les différents paramètres thermodynamiques propres au système. Cette étude nous a permis de recueillir les informations suivantes :

➤ L'évolution de l'énergie d'activation du système indique la formation d'un film par adsorption chimique, une augmentation de la température engendre une légère désorption de ce film

➤ Les valeurs thermodynamiques (ΔG_{ads} , ΔH_{ads} et ΔS_{ads}) déterminées au cours de cette étude suggèrent la formation d'un film de molécules organiques ordonné, adhérent, stable et homogène constituant une barrière efficace contre le milieu agressif

Ces résultats indiquent vraisemblablement l'implication du processus de chimisorption dans l'adsorption du composé conduisant à une meilleure efficacité inhibitrice.

Les résultats de cette étude sont encourageants, et le dérivé de phosphonate est prometteur à l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier. Nous pouvons envisager certaines perspectives.

➤ Caractérisation de la molécule inhibitrice

➤ Un effet de synergie sera recherché par l'association avec des cations métalliques ou d'autres composés organiques afin d'améliorer l'action inhibitrice du composé (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} ...)

➤ Approfondir la présente étude par des analyses complémentaires telles que la MEB et DRX, Infrarouge, spectroscopie de photoélectrons (XPS) et RAMAN

Tester ce nouveau dérivé de phosphonate sur d'autres métaux et dans des milieux agressifs différents.

Résumé

Dans ce travail, une nouvelle molécule dérivée de Phosphonate a été étudiée en tant qu'inhibiteur de corrosion de l'acier en milieu agressif 0,5M HCl en utilisant la méthode chimique (perte de poids) et électrochimique (polarisation potentiodynamique et spectroscopie d'impédance électrochimique EIS). L'expérience de perte de poids a été réalisée à différentes températures afin de déterminer les paramètres thermodynamiques et d'expliquer le type d'adsorption de ce composé sur la surface de l'acier. La caractérisation physico-chimique à savoir la spectroscopie d'adsorption atomique a été réalisée.

Mots clés: Phosphonate, corrosion, inhibition, spectroscopie d'impédance électrochimique.

Abstract

In this work, a new molecule derived from Phosphonate was studied as an inhibitor of corrosion of steel in aggressive medium 0,5M HCl using the chemical method (weight loss) and electrochemical (potentiodynamic polarisation and electrochemical impedance spectroscopy EIS). The weight loss experiment was performed at different temperatures in order to determine the thermodynamic parameters and to explain the type of adsorption of this compound on the steel surface. The physicochemical characterization, namely atomic absorption spectroscopy, was carried out.

Key words: Phosphonate, corrosion, inhibition, electrochemical impedance spectroscopy.