

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.

Option : Génie des matériaux

Présenté par

BOUCHIBANE Meriem

BOULKOUANE Latifa

Thème

ETUDE ELECTROCHIMIQUE ET THERMODYNAMIQUE DE
L'INHIBITION DE LA CORROSION DE L'ACIER EN MILIEU 0,5M HCl
PAR UNE NOUVELLE MOLÉCULE DERIVÉE DE PHOSPHONATE

Soutenu le : 10/10/2021

Devant le jury composé de :

M^{me} L. AIT BRAHAM

Professeur à université de Béjaïa

Présidente

M^{me} N. AIT AHMED

Maître de conférences à université de Béjaïa

Examineur

M^{me} N. ALIOUANE

Professeur à université de Béjaïa

Encadreur

M^{lle} S. ABDOUNE

Doctorante à université de Béjaïa

Co-encadreur

Promotion 2020/2021

Remerciements

*Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au
Laboratoire d'Electrochimie, Corrosion et de Valorisation
Energétique (L.E.C.V.E) Département Génie des Procédés Faculté de
Technologie – Université de Bejaia,*

*Nous tenons à remercier tout premièrement Dieu le tout puissant pour
la volonté, la santé et la patience, qu'il nous a donné durant
Toutes ces longues années.*

*Aussi, nous tenons également à exprimer nos vifs remerciements à
notre promoteur **Pr. Mme ALIOUANE N.** d'avoir contribué très
efficacement à ce travail, et aussi, pour son aide dans la correction de
ce mémoire.*

*Nos remerciements les membres du jury **Pr. Mme AIT BRAHAM
L.** et **Dr. Mme AIT AHMED N.** qui ont accepté d'examiner notre
travail.*

*A tous les enseignants qui ont fait de leur mieux pour former les futurs
cadres que nous sommes.*

*Nous tenons à remercier vivement toutes les personnes qui nous ont
aidés à élaborer et réaliser ce mémoire surtout à la doctorante **M^{lle} S.
ABDOUNE** ainsi à tous ceux qui nous ont aidés de près ou de loin à
accomplir ce travail.*

Merci à tous

Dédicaces

J'ai le grand plaisir de dédier ce modeste travail à :

Mes très chers parents pour leur soutien, affection et amour, leur confiance et patience et pour leurs sacrifices infinis.

A notre promotrice Pr.N.ALIOUANE.

A mes chères sœurs : Hakima, Louisa, Nadjet.

Et mes chers frères : Rachid, Kamel, Rida.

Qui n'ont jamais été absents dans les sublimes de ma scolarité.

A mes meilleures amies pour leur soutien, leurs conseils, leurs gentillesse et leurs disponibilités.

A tous ceux qui m'ont aidé dans la réalisation de ce travail.

Latifa

Dédicaces

Je dédie ce mémoire :

Aux épaules sur lesquelles je repose et je peux reposer à tout moment, ma mère et mon père, je prie que dieu vous donne une longue vie. Aucune dédicace ne pourrait exprimer mon respect, ma considération, et mes profonds sentiments envers eux pour leur patience illimitée, leur encouragement continu, leur aide.

Une immense dédicace à la personne la plus chère à mes yeux, mon unique et cher frère Nabil qui m'a encouragé tout au long de mes études

A mes chères Sœurs : Siham, Wissem, Ferial et Zahia pour leur affection et compréhension.

A mon soutien moral et source de joie, mon cher Radwan pour l'encouragement qu'il m'a toujours accordé.

A Toutes les personnes qui me reconnaissent et qui m'ont aidé et contribué à la réalisation de ce travail.

Meriem

Chapitre I :

Figure I.1 : Exemples de matériaux soumis aux phénomènes de corrosion.....	3
Figure I.2 : Diagramme potentiel-PH du fer a 25C°	5
Figure I.3 : Schéma de corrosion uniforme.....	7
Figure I.4 : Corrosion par piqures.....	7
Figure I.5 : Corrosion inter granulaire.....	8
Figure I.6 : Schéma de corrosion caverneuse.....	8
Figure I.7 : Corrosion sélective d'un laiton (alliage cuivre. Zinc).....	8
Figure I.8 : Principe de la corrosion-érosion.....	9
Figure I.9 : Schéma de corrosion sous contrainte.....	9
Figure I.10 : corrosion galvanique résultant d'un assemblage de deux métaux différents : robinet en cuivre et conduite en acier galvanisé.....	10
Figure I.11 : Classement des inhibiteurs de corrosion	15
Figure I.12 : Formule de l'acide phosphonique et formule de phosphonate.....	19
Figure I.13 : Acide 2-aminoéthylphosphonique(AEP).....	21
Figure I.14 : Exemples d'aminophosphonates.....	22

Chapitre II :

Figure II.1 : Polisseuse.....	30
Figure II.2 : La plaque de l'acier utilisée au cours des essais étudié avant après polissage...	30
Figure II.3 : La cellule électrochimique.....	31
Figure II.4 : Electrode de travail en acier	32
Figure II.5 : Schéma d'une électrode au calomel saturée.....	33
Figure II.6 : Dispositif expérimental de mesure potentiodynamique, potentiostatique, et galvanostatique	34
Figure II.7 : Dispositif expérimentales AUTOLAB de mesure de l'impédance électrochimique.....	34
Figure II.8 : Méthode de l'étude gravimétrique.....	36
Figure II.9 : Evaluation de potentiel en fonction de temps d'immersion.....	37
Figure II.10 : Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de tafel....	39

Figure II.11 : Diagramme d'impédance électro chimique en représentation de (a) : Nyquist et (b) : Bode.....41

Chapitre III :

Figure III.1 : Variation de la vitesse de corrosion (a) et l'efficacité (b) en fonction de la concentration de l'inhibiteur étudié dans le milieu agressif.....46

Figure III.2 : la variation de perte de masse en fonction du temps d'immersion dans 0.5M HCl à différentes concentrations d'inhibiteur à 25°C.....47

Figure III.3: Courbe de chronopotentiométrie de l'acier immergé dans une solution de 0.5M HCl en absence et en présence de différentes concentrations en inhibiteur à température ambiante.....48

Figure III.4 : Courbe de polarisation de l'acier dans 0.5M HCl sans et avec addition de différentes concentrations de l'inhibiteur à température ambiante.....48

Figure III.5 : Courbes I-E de l'acier en absence et en présence de concentration optimale en inhibiteur dans 0.5M HCl à 25°C°.....50

Figure III.6 : Diagrammes de Nyquist de l'acier dans 0.5M en absence et en présence de différentes concentrations d'inhibiteur à 25 °C°.....51

Figure III.7: Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans HCl 0.5M en présence de l'ABDB à différentes concentrations à 25°C.....55

Figure III.8: Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier dans HCl 0.5M en présence de l'ABDB à différentes concentrations à 25°C.....55

Figure III.9: Isotherme d'adsorption de El-Alwado de l'acier dans HCl 0.5M en présence de l'ABDB à différentes concentrations à 25°C.....56

Figure III.10 : Isotherme d'adsorption Freundlich respectivement, de l'acier dans HCl 0.5M en présence de l'ABDB à différentes concentrations à 25 °C.....56

Figure III. 11 : Variation de l'efficacité d'inhibition avec la température.....58

Figure III.12 : Courbes de polarisation de l'acier dans 0,5M HCl en absence et en présence de la concentration optimale en inhibiteur à différentes températures.....59

Figure III.13 : 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.....61

Figure III. 14 : Variation de l'efficacité d'inhibition de la concentration optimale en inhibiteur avec la température.....62

Figure III.15 : Les isothermes d'adsorption de Langmuir de l'ABDB dans HCl 0.5M correspondantes à différentes températures.....63

Listes des figures

- Figures III.16 :** Variation de $\text{Log}(C_R)$ en fonction de $1/T$ pour la solution de HCl à 0.5 M Sans et avec inhibiteur ABDB à 10^{-3}M66
- Figure III.17 :** Variation de $\text{Log}(C_R/T)$ en fonction de $1/T$ pour la solution HCl à 0.5M sans et avec inhibiteur ABDB à 10^{-3}M67
- Figure III.18 :** Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de milieu agressive (HCl) à température ambiante.....69

Liste des tableaux

Tableau III.1 : Les paramètres de corrosion obtenus par gravimétrie de l'acier en absence et en présence de l'inhibiteur étudiés à différentes concentrations à 298K après 24 h d'immersion dans la solution corrosive 0.5M HCl.....	45
Tableau III.2 : Paramètres électrochimique de la corrosion de l'acier dans 0.5M HCl sans et avec addition de différentes concentrations d'ABDB à température ambiante.....	49
Tableau III.3 : Paramètres d'impédance électrochimique de l'acier immergé dans 0.5 M HCl sans et avec différentes concentrations de l'inhibiteur à 25C.....	52
Tableau III.4: Effet de température sur la perte de masse et l'efficacité inhibitrice après 24h d'immersion en présence de 10^{-3} M d'ABDB.....	58
Tableau III.5 : Influence de la température sur les paramètres électrochimiques du l'acier en milieu HCl 0.5 M. En absence et en présence de la concentration optimale en inhibiteur 10^{-3} M à différentes températures.....	60
Tableau III.6: 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 à différentes températures.....	62
Tableau III.7 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de l'ABDB dans HCl 0.5M sur la surface de l'acier à différentes températures.....	64
Tableau III.8 : Valeurs des énergies d'activation en absence et en présence de la concentration optimale en inhibiteur 10^{-3} M.....	66
Tableau III.9 : Paramètres d'activation pour la dissolution de l'acier doux dans 0.5 M HCl en l'absence et en présence de la concentration optimale de l'inhibiteur ABDB.....	68
Tableau III.10 : Les paramètres de corrosion obtenus par gravimétrie de l'acier dans une solution à différentes concentrations d'HCl en présence de 10^{-3} M de l'inhibiteur à 25C°.....	69

Liste des abréviations et symboles

HCl : Acide chlorhydrique.

Cdc : La capacité de la double couche.

C_R : La vitesse de corrosion.

M : Unité de concentration.

η : Efficacité inhibitrice.

θ : Le taux de recouvrement.

β_a et **β_b** : La pente anodique et cathodique.

f_{max} : La fréquence au sommet du demi-cercle.

R_{tc} : La résistance de transfert de charge.

R_p : Résistance de polarisation.

E_a : L'énergie d'activation.

i_{corr} : La densité de courant de corrosion.

E_{corr} : Potentiel de corrosion.

ΔG° : Enthalpie d'adsorption.

ΔS° : Entropie d'activation.

ΔH* : Enthalpie d'activation.

ΔW : La perte de masse.

K_{ads} : La constante d'adsorption.

OCP : Le potentiel de circuit ouvert.

V_b : Vitesse de balayage.

S : Surface de l'acier.

t : Temps d'immersion.

T : Température.

K : Kelvin.

Sommaire

Sommaire

Introduction générale	1
Références	2

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA CORROSION.

I.1 : Introduction.....	3
I.2 : Définition de la corrosion	3
I.3 : Type de corrosion	6
I.3.1 : Corrosion chimique.....	6
I.3.2 : Corrosion électrochimique.....	6
I.3.2.a : Définition	6
I.3.2.b : Mécanisme réactionnel	6
I.3.3 : Corrosion biologique	7
I.4 : Forme de corrosion	7
I.4.1 : Corrosion uniforme (généralisé)	7
I.4.2 : Corrosion localisé	7
I.4.2.1 : Corrosion par pique	7
I.4.2.2 : Corrosion inter granulaire	8
I.4.2.3 : Corrosion caverneuse	8
I.4.2.4: Corrosion sélective	8
I.4.2.5 : Corrosion érosion	9
I.4.2.6 : Corrosion sous contrainte	9
I.4.2.7 : Corrosion galvanique	9
I.5 : Le facteur influence sur la corrosion	10
I.5.1 : Effet de la température	10
I.5.2 : Effet de l'acidité.....	10
I.5.3 : Effet de régime hydrodynamique	10
I.5.4 : Effet de la salinité	11

Sommaire

I.6 : Protection contre la corrosion	11
I.6.1 : Protection par revêtement	11
I.6.1.1 : Protection par revêtement métallique	12
I.6.1.2 : Protection par revêtement non métallique	12
I.6.1.3 : protection par revêtement organique	12
I.6.1.4 : Protection par inhibition	13
I.7 : Généralité sur l'utilisation des inhibiteurs de corrosion	13
I.7.1 : Historique.....	13
I.7.2 : Définition	14
I.7.3 : Condition d'utilisation	14
I.7.4 : Fonction essentielle.....	14
I.7.5 : Les classes des inhibiteurs	15
I.7.5.1 : Selon la nature des molécules de l'inhibition	15
I.7.5.1.1 : Les inhibiteurs organiques	15
I.7.5.1.2 : Les inhibiteurs minéraux	16
I.7.5.2 : Selon les mécanismes d'action électrochimiques	16
I.7.5.2.1 : Les inhibiteurs anodiques	17
I.7.5.2.2 : Les inhibiteurs cathodiques	17
I.7.5.2.3 : Les inhibiteurs mixtes	17
I.7.5.3 : Selon le mécanisme réactionnel.....	17
I.7.5.3.1 : Les inhibiteurs agissant par adsorption.....	17
I.7.5.3.2 : Les inhibiteurs agissant par passivation.....	18
I.7.5.3.3 : Les inhibiteurs agissant par précipitation	18
I.7.6 : Inhibiteur de la corrosion organique en milieu acide.....	18
I.8 : Les inhibiteurs de corrosion à basse phosphonates	19
I.8.1 : Généralité sur les phosphonates.....	19
I.8.2 : Propriété des phosphonates.....	19

Sommaire

I.8.3 : Le rôle des phosphonates	20
I.8.4 : Domaine d'application du phosphonate.....	21
Référence.....	24

CHAPITRE II : MÉTHODES ET CONDITIONS EXPÉRIMENTALES.

II.1 : Introduction	29
II.2 : Condition expérimentale	29
II.2.1 : Matériau testé	29
II.2.2 : Préparation des électrolytiques.....	29
II.2.2.1 : Solution d'acide chlorhydrique	29
II.2.2.2 : Solution inhibitrice	29
II.2.3 : Préparation de l'état de surface de l'échantillon	30
II.2.4 : Cellule électrochimique.....	31
II.2.4.1 : Électrode de travail (ET)	32
II.2.4.2 : Electrode de référence (ER)	32
II.2.4.3 : Contre électrode(CE)	33
II.3 : Disposition expérimentale	33
II.4 : Les méthodes d'étude et de contrôle de la corrosion	35
II.4.1 : La gravimétrie	35
II.4.1.1 : Principe.....	35
II.4.1.2 : Mode opératoire	36
II.4.2 : Technique électrochimique	37
II.4.2.1 : Méthode stationnaire	37
II.4.2.1.1 : Le chronopotentiométrie.....	37
II.4.2.1.2 : Courbe de polarisation (tafel)	38
II.4.2.1.3 : Mesure de la vitesse de corrosion (méthode de tafel)	38
II.4.2.2 : Technique transition	40
II.4.2.2.1 : La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	40

Sommaire

II.4.2.2.2 : Principe	40
Référence.....	42

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION.

III.1 : Introduction	44
III.2 : Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier dans une solution d'acide chlorhydrique par un composé organique à température ambiante.....	44
III.2.1: Etude gravimétrique	44
III.2.1.1: Effet de la concentration du composé organique sur la perte de masse et la vitesse de corrosion de l'acier dans 0.5M HCl.....	44
III.2.1.2: L'effet du temps d'immersion	46
III.2.2: Etude électrochimique.....	47
III.2.2.1 : Suivi du potentiel de corrosion au cours du temps	47
III.2.2.2: courbe de polarisation (I-E)	48
III.2.3: La spectroscopie d'impédance électrochimique	50
III.2.4: Isothermes d'adsorption	53
III.3 : Etude de la corrosion de l'acier dans une solution d'acide chlorhydrique à différent température (Effet de la température)	57
III.3.1 : Etude gravimétrique	57
III.3.2 : Etude potentiodynamique	59
III.3.3 : Mesures des impédances électrochimiques.....	61
III.3.4 : Propriétés thermodynamiques de l'adsorption de l'ABDB	63
III.3.5 : Calcul des paramètres d'activation thermodynamique	64
III.4: Effet de la concentration du milieu agressif en présence de l'inhibiteur	68
Référence.....	70
Conclusion générale	72

*Introduction
générale*

Introduction générale

Aujourd'hui, l'acier a pris une place prépondérante dans notre vie. En effet, grâce à son bas coût de fabrication, ses bonnes propriétés mécaniques et thermiques, ce matériau se trouve sous différentes formes et tailles, pour des applications nombreuses et variées : l'industrie du pétrole et du gaz, l'industrie automobile...etc.

Cependant, l'acier est soumis au problème de corrosion et les conséquences sont importantes dans les industries : arrêt de production, remplacement des pièces corrodées, accidents et risques de pollutions, qui peuvent être accompagnée parfois de lourdes incidences économiques et dégâts environnementales.

On comprend alors l'intérêt de développer des méthodes de protection plus sûres non nuisibles à l'environnement et économiquement rentables pour résoudre ces problèmes. Parmi ces méthodes l'utilisation des inhibiteurs organiques est l'une des solutions privilégiées par un grand nombre de chercheurs en raison de leur rentabilité et facilité d'application dans l'industrie.

Parmi les inhibiteurs organiques, on trouve les phosphonates et les acides phosphoniques qui sont d'un grand intérêt dans l'inhibition de la corrosion de l'acier, cependant leurs coûts élevés limitent leur utilisation.

En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même (choix judicieux, formes adaptées, contraintes en fonction des applications,...), sur la surface de matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface,...) ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibiteurs de corrosion)[1-3].

Nous proposons dans cette étude une nouvelle molécule dérivée du phosphonate pour l'inhibition de la corrosion de l'acier dans HCl 0.5M par différentes méthodes chimiques et électrochimiques. Ce manuscrit est subdivisé en trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique relative aux concepts électrochimiques de la corrosion et de l'inhibition de la corrosion de l'acier. Une mise au point bibliographique sur les inhibiteurs à base de phosphonates utilisés dans le cas de la corrosion de l'acier est également présentée dans ce chapitre.

Le deuxième chapitre est relatif aux conditions et méthodes expérimentales utilisées au cours de ce travail. Et on y décrit les diverses techniques utilisées.

Introduction générale

L'ensemble des résultats obtenus relatifs au comportement de l'acier en présence et en absence du composé organique est présenté et discuté dans le troisième chapitre.

Cette étude se termine par une conclusion générale résumant l'essentiel des résultats et des perspectives de l'étude.

Références bibliographiques :

[1]: N.Sait ; « Etude physico-chimique des composés inhibiteurs de la corrosion du cuivre en milieu acide » ; Thèse de doctorat ; Université A.Mira-Bejaia(2021).

[2]: S.Saker, N.Aliouane, H.Hmmache, S. Chafaa, G.Bouet, G.Bouet, Ionics 21.2079 (2015).

[3]: N.Sait, N.Aliouane, N.Ait Ahmed, L. Toukal & M. Al-Noaimi(2021).

Chapitre I :
Etude
bibliographique
sur la corrosion

Chapitre I : Etude Bibliographique sur la corrosion.

I.1 : Introduction :

Ce chapitre est consacré à une recherche bibliographique sur la corrosion sous ses diverses formes et types. Les mécanismes et les divers facteurs influençant la corrosion seront aussi abordés dans ce chapitre. Par la suite, on donnera les différents moyens existant pour protéger les métaux contre la corrosion en général et l'acier en particulier. Puis nous verrons en détail l'un des cas particuliers de protection par revêtement, qui est la protection par inhibiteur et qui constitue l'objectif principal de notre travail.

I. 2 : Définition de la corrosion :

On peut définir la corrosion comme étant l'interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même ou de son environnement [1]. Pour qu'il y ait corrosion, il faut que deux zones de la structure métallique soient en contact électrique et qu'elles aient un rôle différent, l'une anodique et l'autre cathodique. On notera que ces zones pourront parfois se superposer [2].

Comme tous autres phénomènes, les phénomènes de corrosion obéissent à des lois thermodynamiques où le métal a tendance à retourner à son état d'origine, c'est-à-dire le retour du métal aux formes plus stables sous lesquelles il existe dans la nature [3].



Figure I.1 : Exemples de matériaux soumis aux phénomènes de corrosion.

En milieu aqueux, le processus de corrosion de l'acier décrit de manière simplifiée par deux réactions électrochimiques simultanées.

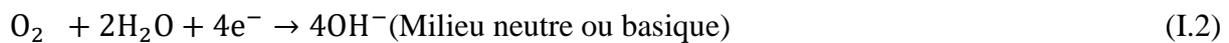
En effet, sur les zones anodiques, l'acier s'oxyde suivant la réaction :



Les ions Fe^{+2} passent en solution et peuvent s'oxyder ultérieurement en ions ferriques Fe^{+3}

Sur les zones cathodiques, les électrons produits par la réaction d'oxydation sont consommés par des réactions de réduction afin de maintenir l'équilibre électronique.

Suivant la composition du milieu d'attaque, la réaction cathodique est généralement la réduction de l'oxygène dissout dans l'eau (réaction I.2) ou alors la réduction du proton avec dégagement d'hydrogène (réaction I.3) :



Les ions hydroxydes OH^{-} formés dans la solution peuvent ensuite se combiner avec les ions ferreux Fe^{+2} et se précipiter en hydroxyde ferreux à la surface de l'acier, lorsque les concentrations en ions ferreux et hydroxydes le permettent suivant la réaction :



Le composé formé ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) peut ensuite s'oxyder pour donner l'oxyde ferrique Fe_2O_3 hydraté au de la magnétite Fe_3O_4 ou évoluer en goethite ou lépidocrocite α ou γ - FeOOH respectivement.

En milieux aqueux neutres, ces composés couvrent la surface de l'acier et forment une couche poreuse très peu adhérente.

POURBAIX a défini, sous forme de diagrammes potentiel-pH, les régions où le fer est soluble sous forme d'ions Fe^{2+} et Fe^{3+} et les régions où le métal est stable sous forme de phase solide tel que le métal pur ou protégé par ses oxydes. Ces diagrammes représentent, en fonction du pH, le potentiel réversible des réactions d'électrode calculé par l'équation de Nernst.

Ainsi, ils permettent de distinguer les domaines où il y a :

- **Immunité du métal** : dans ce domaine le métal est thermodynamiquement inattaquable en absence de courant extérieur, en pratique, cet état n'est observé que pour les métaux nobles.
- **Corrosion du métal** : le métal est soumis thermodynamiquement à une corrosion sous l'influence d'hétérogénéité.
- **Passivation du métal** : le métal thermodynamiquement attaqué peut être protégé par la formation d'un composé insoluble à savoir la formation d'une couche d'oxyde résistant.
- Stabilité thermodynamique de l'eau à la pression atmosphérique.

La figure I.2 montre un exemple de diagramme potentiel ferrique hydraté et la magnétite sont les seuls oxydes pris en compte et la concentration en ions ferreux et ferriques dissous est de 10.

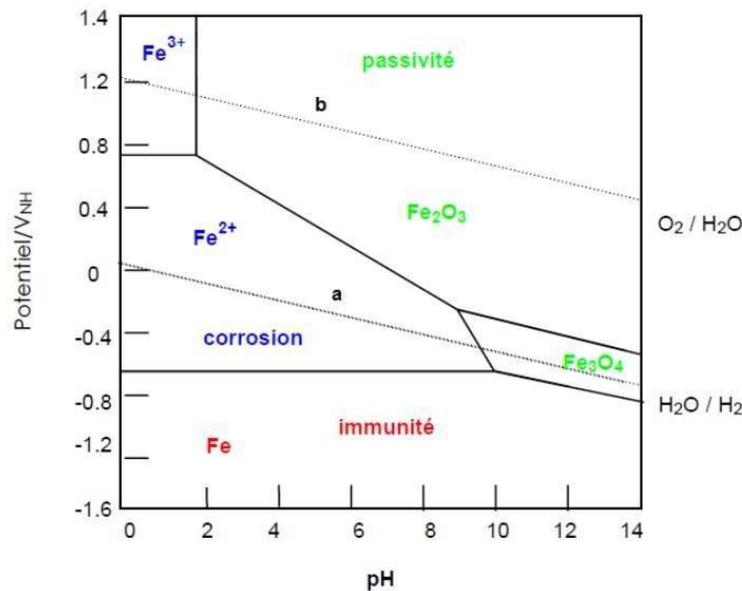


Figure I.2 : Diagramme potentiel-pH du fer à 25 °C.

D'après ce diagramme, où le rôle de l'oxygène dissous dans l'eau n'est pas pris en compte, le fer peut réagir avec les protons en milieu acide et neutre, accompagné d'un dégagement d'hydrogène, alors qu'en milieu alcalin, il résiste à la corrosion car les oxydes formés par réaction avec les ions hydroxyde sont pratiquement insolubles [4].

I.3 : Types de corrosion :

La corrosion d'un métal ou d'un alliage peut se développer suivant différents processus qui caractérisent chacun un type de corrosion.

I.3.1: Corrosion chimique :

La corrosion chimique est l'attaque directe du métal par son environnement. Ce type de corrosion se développe dans une solution non électrolytique ou par action de gaz (O₂, H₂S et CO₂). Lorsque le réactif est gazeux ou que cette corrosion se produit à haute température, elle est alors appelée : corrosion sèche ou corrosion à haute température [5,6].

L'attaque d'un métal par un autre métal liquide (Hg), par un sel fondu ou par une solution non aqueuse (Al dans CCl₄) peut être considérée comme une corrosion chimique. Elle est généralement rencontrée dans les industries produisant ou utilisant les acides [7].

I.3.2 : Corrosion électrochimique :**a) Définition :**

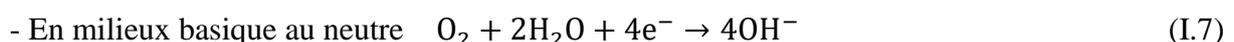
La corrosion électrochimique, appelée encore *corrosion humide*, est le mode de corrosion le plus important et le plus fréquent. Elle réside essentiellement dans l'oxydation du métal sous forme d'ions ou d'oxydes.

On appelle réaction électrochimique une transformation chimique qui implique un transfert de charges à l'interface entre un conducteur électronique, appelé électrode et un électrolyte. Une réaction électrochimique peut englober une ou plusieurs réactions d'électrode [8, 9].

Le passage en solution des ions métallique peut être expliqué par les mécanismes suivants [10].

b) Mécanismes réactionnels :**- Réaction anodique (oxydation du métal).****- Réaction cathodique :**

Cette réaction (I.1) est nécessairement couplée à une réaction cathodique (de réduction).



I.3.3. Corrosion biologique :

La bio corrosion des métaux correspond à l'ensemble des modifications des propriétés physicochimique et mécaniques d'un matériau sous l'action des microorganismes (bactéries, champignons, algues). La lutte contre cette forme de corrosion est à l'heure actuelle essentiellement de l'ordre biologique, elle est réalisée par injection de produits bactéricides dans les milieux corrosifs (biocide) [11].

I.4 : Formes de corrosion :

On donne ici une classification des principales manifestations visibles de la corrosion dont certaines sont plus au moins reliées entre elle.

I.4.1 : Corrosion uniforme (généralisée) :

C'est la forme la plus classique de corrosion, elle se caractérise par l'existence de plusieurs processus électrochimique élémentaires qui se produisent uniformément sur toute la surface considérée. Elle se traduit en diminution d'épaisseur par unité de temps ou en perte de masse par unité de surface (Fig. I.3) [12].



Figure I.3 : schéma de corrosion uniforme

I.4. 2 : Corrosion localisé

I.4. 2.1 : Corrosion par piqure :

Cette forme de corrosion (Fig. I.4) est particulièrement insidieuse. L'attaque se limite à des trous de très petits diamètres, très localisés et pouvant progresser rapidement en profondeur alors que le reste de la surface est indemne [12].



Figure I.4: corrosion par piqures.

I.4.2.2 : Corrosion inter granulaire :

Dans cette forme de corrosion, l'attaque corrosive se propage dans la masse du métal en suivant les lignes de contact des phases microstructurales, cette forme de corrosion conduit à une perte de résistance mécanique du métal (Fig. I.5) [12].



Figure I.5 : Schéma corrosion inter granulaire.

I.4.2.3 : Corrosion caverneuse :

Cette forme de corrosion est généralement associée à la présence de petits volumes de solution stagnante dans des dépôts, des joints ou des crevasses (Fig. I.6) [12].



Figure I.6 : Corrosion caverneuse d'un acier allié sous un joint.

I.4.2.4 : Corrosion sélective :

Comme son nom l'indique, ce mode de corrosion se traduit par la dissolution sélective de l'un des éléments d'un alliage si celui-ci est homogène, ou de l'une des phases si l'alliage est polyphasé, conduisant ainsi à la formation d'une structure métallique poreuse. La dézincification (dissolution sélective du zinc) dans un laiton est l'exemple le plus connu (Fig. I.7). [13].

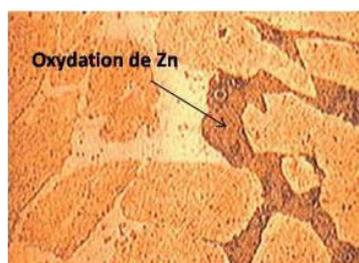


Figure I.7. Corrosion sélective d'un laiton (alliage cuivre-zinc).

I.4.2.5 : Corrosion-érosion :

Cette corrosion est produite par le mouvement relatif d'un fluide corrosif et d'une surface métallique (Fig. I.8). L'aspect mécanique du mouvement est important et les phénomènes de frottement et d'usure peuvent intervenir.

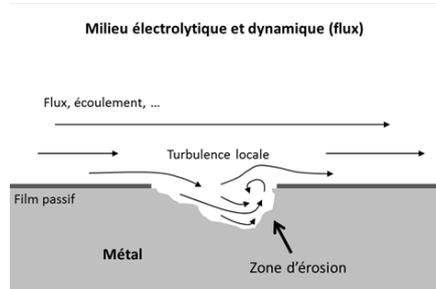


Figure I.8. Principe de la corrosion-érosion.

La plupart des métaux et alliages y sont sensibles, en particulier les métaux mous (cuivre, plomb...) ou ceux dont la résistance à la corrosion dépend de l'existence d'un film superficiel (Aluminium, aciers inoxydables).[13]

I.4.2.6 : Corrosion sous contraintes :

C'est une fissuration du métal qui résulte de l'action combinée d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique (Fig. I.9) [14].



Figure I.9 : Fissure due à la corrosion sous contrainte.

I.4.2.7 : Corrosion galvanique :

Elle est aussi appelée corrosion bimétallique, elle est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux. La dégradation du métal le moins résistant devient intensive car il se comportera comme une anode (Fig. I.10) [12].



Figure I.10 : Corrosion galvanique résultante d'un assemblage de deux métaux différents : robinet en cuivre et conduite en acier galvanisé.

I. 5 : Les facteurs influents sur la corrosion :

Les phénomènes de corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs et ils peuvent être classés en quatre groupes principaux.

I.5.1 : Effet de la température :

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion, car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau [15].

I.5.2 : Effet de l'acidité :

La susceptibilité du matériau à la corrosion en fonction du pH de l'électrolyte. Une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu, ce qui modifie les équilibres des réactions chimiques et électrochimiques. La corrosion augmente avec la diminution de pH du milieu [16].

I.5.3 : Effet du régime hydrodynamique :

Le transport des réactifs vers l'interface et des produits de réaction vers l'électrolyte est de nature à modifier la cinétique des réactions électrochimiques en changeant la concentration des espèces et donc le potentiel d'équilibre. Les conditions hydrodynamiques fixent les vitesses de réaction en contrôlant le transport de matière par l'établissement d'une couche limite de diffusion des espèces, appelée couche de Nernst, ce qui explique l'importance de l'agitation de l'électrolyte lors des essais de corrosion en laboratoire. [17].

I.5.4 : Effet de la salinité :

Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosions localisées, leurs présences en solution s'accompagnent d'effets complémentaires, d'une part, leurs concentrations locales induites une acidification du milieu et d'autre part, la salinité a une influence sur la conductivité du milieu aqueux [18]

I.6. Protection contre la corrosion :

Pour lutter contre la corrosion, il ne suffit pas de choisir un matériau qui résiste bien à un certain milieu, il faut également penser à toutes les interactions électrochimiques, mécaniques et physiques prévisibles qui pourrait influencer le comportement du système métal/milieu. En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même (Choix judicieux, formes adaptées, contraintes en fonction des applications, ...), sur la surface du matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface, ...) ou sur L'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibiteurs de corrosion) [19].

I.6.1. Protection par revêtements :**I.6.1.1. Protection par revêtement métalliques :**

Parmi les différentes méthodes utilisées pour lutter contre la corrosion, la protection par revêtements métalliques, On les emploie couramment pour protéger l'acier, notamment contre la corrosion atmosphérique. Selon leur comportement à la corrosion par rapport au substrat, on distingue deux types de revêtements métalliques [20] :

- Ceux plus nobles que le substrat (revêtements cathodiques).
- Ceux moins nobles que le substrat (revêtements anodiques).

a) Les revêtements cathodiques :

Le métal protecteur est plus noble que le métal à protéger. C'est le cas par exemple d'un revêtement de nickel ou de cobalt sur le substrat du cuivre. En cas de défaut du revêtement, la pile de corrosion qui se forme peut conduire à une perforation rapide du métal de base, aggravée par le rapport "petite surface anodique" sur "grande surface cathodique". Dans ce cas, la continuité du revêtement est donc le facteur primordial.

b) Les revêtements anodiques :

Le métal protecteur est moins noble que le métal protéger. C'est le cas du procédé de galvanisation (revêtement de zinc) que nous avons déjà évoqué. En cas de défaut du

revêtement, il y a formation d'une pile locale et ce dernier se corrode en protégeant cathodiquement le métal de base. La protection reste donc assurée tant qu'une quantité suffisante de revêtement est présente. Plus que l'absence de défaut, c'est donc l'épaisseur qui est un élément important de ce type de revêtement (en général, elle est comprise entre 100 et 200 μm).

I.6.1.2. Revêtement inorganiques non métallique :

Les revêtements inorganiques non métalliques sont deux types [21]:

- **Les couches de conversion :**

Ces couches sont obtenues par une réaction du métal avec un milieu choisi ; elles contiennent donc toujours des ions provenant du substrat.

On différencie les couches de conversion selon leur procédé de fabrication, à savoir :

- L'anodisation,
- La phosphatation,
- La sulfuration.

- **Les couches étrangères au substrat :**

Parmi les revêtements inorganiques non métalliques étrangers au substrat, il y a :

Ceux plus nobles que le substrat,

- Les émaux,
- Les ciments,
- Les céramiques réfractaires.

I.6.1.3. Revêtement organique :

Les revêtements organiques forment une barrière plus ou moins imperméable entre le matériau et le milieu. Ils se divisent en trois familles [22]:

-Les peintures et vernis,

-Les bitumes,

-Les revêtements polymériques.

I.6.1.4. Protection par inhibitions :

Un inhibiteur de corrosion est « une substance chimique qui, ajoutée à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu » [23]. Il gêne les réactions de corrosion, soit en réduisant la probabilité qu'elles ont de se produire, soit en réduisant la vitesse d'attaque, soit en faisant les deux. On agit sur le réactif en ajoutant un composé qui aura pour effet d'établir une barrière entre le métal et la solution.

Les inhibiteurs doivent :

- être actifs à faibles concentrations.
- ne modifient pas les propriétés physiques de la solution.
- être faciles à mettre en œuvre et peu onéreux [24,25].

I.7 : Généralités sur l'utilisation des inhibiteurs de corrosion :**I.7.1 : Historique :**

Tout comme pour bien d'autres domaines, il est difficile de déterminer l'origine temporelle exacte de l'inhibition considérée par ailleurs, comme une technologie à part. Néanmoins, il y'a quelques décennies, il a été observé que le dépôt calcaire formé à l'intérieur des conduites transportant certaines eaux naturelles protégeait cette conduite; plutôt que d'améliorer sans cesse la résistance à la corrosion des conduites en agissant directement sur ces dernières, il s'avère plus pratique d'ajuster les concentrations minérales des solutions transportées, qui sont à l'origine des dépôts calcaires « Protectors ». En 1945, on comptait moins de 30 papiers traitant des inhibiteurs. Dans un article de 1948 [26], Waldrip se référait à un rapport datant de 1943 au sujet de sa discussion concernant la protection contre la corrosion des puits de pétrole. De nombreux articles concernant l'inhibition ont été rédigés durant la période couvrant 1945 à 1954 : ceux-ci traitaient entre autre de l'inhibition dans les domaines de l'aviation, des chaudières, des circuits de refroidissement, des moteurs diesels, des sels de déneigement, des raffineries de pétrole, des pétroliers...

Les articles publiés durant cette période témoignent d'un grand développement technologique en matière d'inhibition. Durant les quarante dernières années, un nombre croissant de résumés, d'articles et d'autres ouvrages évoquant ce sujet a été recensé : en 1970, 647 articles traitant de l'inhibition sont dénombrés [27].

I.7.2 : Définition :

Selon la norme ISO8044, un inhibiteur est une substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité ; celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif [28].

I.7.3 : Conditions d'utilisation :

Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être utilisé comme **unique moyen de protection** :

- Soit comme protection **permanente** : l'inhibiteur permet alors l'utilisation de matériaux métalliques (ferreux non alliés, par exemple) dans des conditions satisfaisantes de résistance à la corrosion ; une surveillance de l'installation s'impose [29].
- Soit comme protection temporaire pendant une période où la pièce ou l'installation est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage). Dans ce cas, le contrôle du système est à priori plus simple, la prévision du comportement de l'inhibiteur dans le temps étant plus facile à faire.
- Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être combiné à un autre moyen de protection : protection supplémentaire d'un alliage à haute résistance à la corrosion, addition à un revêtement de surface tel que peinture, graisse, huile, etc.

I.7.4 : Fonctions essentielles :

D'une manière générale un inhibiteur doit :

- Abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physicochimiques de ce dernier.
- Etre stable en présence d'autres constituants.
- Etre stable dans le domaine de températures utilisées.
- Etre efficace à faible concentration.
- Etre efficace dans les conditions d'utilisation.
- Peu onéreux par rapport aux économies qu'il permet de réaliser.
- Etre compatible avec les normes de non-toxicité et de protection de l'environnement. Il faut noter que la toxicité est le point faible des molécules Inhibitrices actuellement utilisées.

En effet, un certain nombre d'entre elles sont sur le point d'être interdites et c'est pour cela que les recherches tendent à proposer des molécules moins dangereuses pour l'environnement [30].

I.7.5 : Les classes d'inhibiteurs :

Il existe plusieurs façons de classer les inhibiteurs de corrosion (Fig. I.11):

- Soit à partir de la formulation des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux),
- Soit à partir de leur mécanisme d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, ou mixtes).
- Soit à partir de leurs mécanismes d'interface et principes d'action (adsorption à la surface du métal et/ou formation d'un film protecteur).

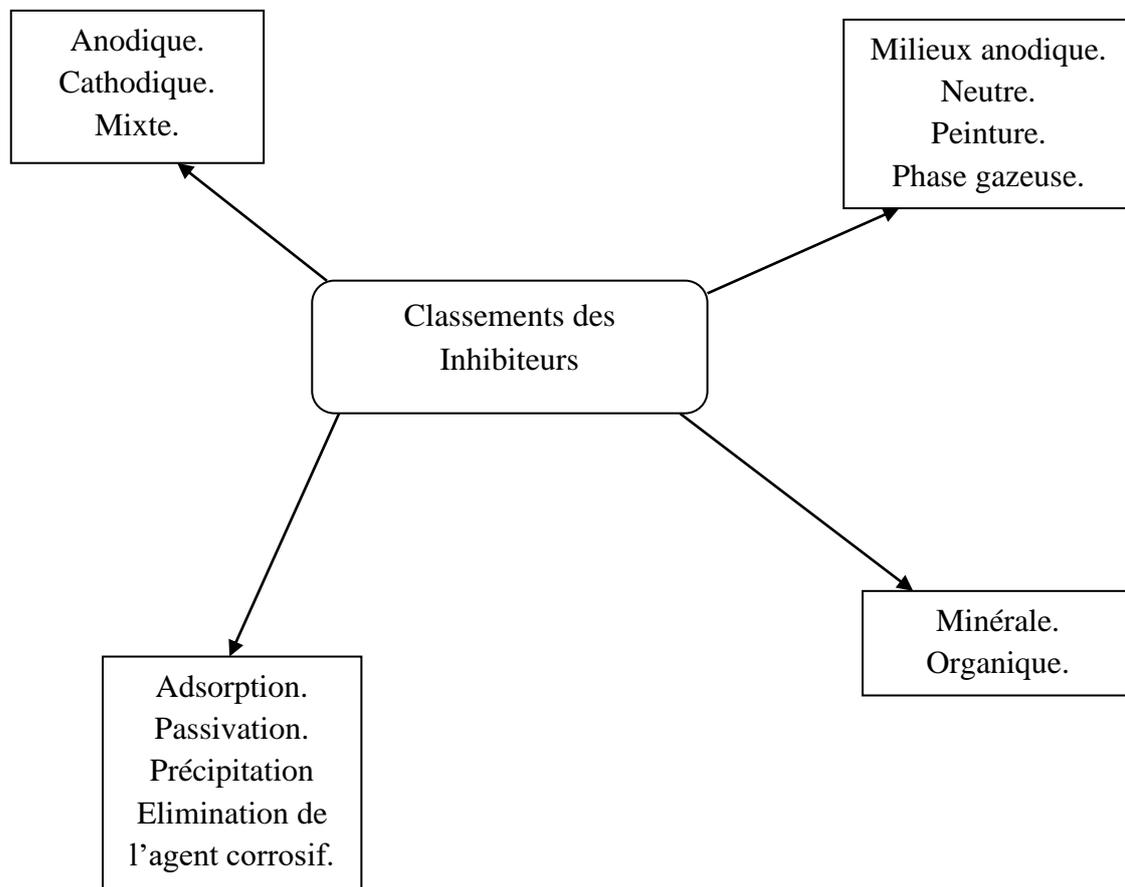


Figure I.11 : Classement des inhibiteurs de corrosion.

I.7.5.1 : Selon la nature des molécules de l'inhibiteur :**I.7.5.1.1 : Les inhibiteurs organiques :**

Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [31]. Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont :

- ✓ Le radical aminé (-NH₂).
- ✓ Le radical mercapto (-SH).
- ✓ Le radical hydroxyle (-OH).
- ✓ Le radical carboxyle (-COOH).

I.7.5.1.2 : Les inhibiteurs minéraux :

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution, et ce sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO₄ⁿ⁻ tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates. Les cations sont essentiellement Ca²⁺ et Zn²⁺ et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH⁻. Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement [32].

I.7.5.2 : Selon les mécanismes d'action électrochimique :

Il n'existe pas de mode d'action unique des inhibiteurs de corrosion. Un même composé aura d'ailleurs souvent un mécanisme d'action qui sera fonction du système de corrosion (métal + solution) en présence duquel il se trouvera. Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer 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).

Les inhibiteurs anodiques doivent être utilisés avec précaution. En effet, si le film protecteur est altéré par une rayure ou par une dissolution, ou si la quantité d'inhibiteur est insuffisante pour restaurer le film, la partie exposée se corrode en piqûre profonde [33, 34].

I.7.5.2.1 : Les inhibiteurs anodiques :

Les inhibiteurs anodiques diminuent la densité de courant de dissolution du métal et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens positif. Ce type d'inhibiteurs doit être utilisé en quantité suffisante car dans le cas contraire, ils peuvent accentuer la corrosion des zones non protégées.

I.7.5.2.2 : Les inhibiteurs cathodiques :

Les inhibiteurs cathodiques, en revanche, diminuent la densité de courant de réduction du solvant et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens négatif. Du fait de leur mode d'action, les inhibiteurs cathodiques sont considérés comme plus sûrs que les inhibiteurs anodiques car ils ne risquent pas de favoriser la corrosion localisée.

I.7.5.2.3 : Les inhibiteurs mixtes :

Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles en modifiant peu le potentiel de corrosion. Les inhibiteurs de corrosion qui augmentent la résistance chimique de l'électrolyte sont considérés, dans certains cas, comme inhibiteurs filmant (anodique et cathodique). La résistance de la solution augmente suite à la formation d'un film à la surface du métal. Lorsque le film est déposé sélectivement sur la surface anodique, le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs positives. Dans le cas où le film est déposé à la surface cathodique, le potentiel de corrosion balance vers des valeurs négatives.

Dans le cas de la formation d'un film sur les surfaces anodiques et cathodiques, le déplacement du potentiel de corrosion est du côté de la tendance prédominante. Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles mais modifient peu le potentiel de corrosion.

I.7.5.3 : Selon le mécanisme réactionnel :

Dans la classification liée au mécanisme réactionnel mis en jeu en fonction de leur mode d'action, on peut distinguer différents types d'inhibiteurs : ceux agissant par adsorption, par passivation ou par précipitation.

I.7.5.3.1 : Les inhibiteurs agissant par adsorption :

Sont en général les inhibiteurs organiques. Ils empêchent l'action du milieu agressif en se fixant sur la surface du métal. Leur fixation se fait principalement par la fonction active de l'inhibiteur ; cependant, les parties polaires peuvent être également adsorbées. Ceux qui agissent par adsorption chimique s'avèrent souvent plus efficaces que ceux agissant par adsorption physique, car le partage des électrons renforce la liaison entre le métal et

l'inhibiteur. Généralement, en présence d'une chimisorption, la molécule inhibitrice agit comme donneur d'électrons alors que le métal agit comme accepteur d'électrons [35].

Les trois types de forces dans se classe sont à distinguer :

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

I.7.5.3.2 : Les inhibiteurs agissant par passivation :

Sont en général les inhibiteurs minéraux. Ils provoquent la passivation spontanée du métal en renforçant la couche d'oxyde formée naturellement sur la surface du métal. Ils se réduisent sur les pores de la couche d'oxyde/hydroxyde plus ou moins protectrice qui se forme naturellement sur la surface du métal. L'ion chromate est un des inhibiteurs passivant par excellence mais son caractère cancérigène et sa forte toxicité réduisent notablement son utilisation.

I.7.5.3.3 : Les inhibiteurs agissant par précipitation :

Provoquent la formation d'un film superficiel constitué de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles formés lors de la précipitation des produits de réaction cathodique tout en bloquant la dissolution anodique. Il s'agit généralement de sels d'acide faible et de base forte comme les borates, les silicates, les phosphates, les polyphosphates et les sels de zinc.

I.7.6 : Inhibiteurs de la corrosion organiques en milieu acide :

Comme dit précédemment, les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés en milieux acides sont des molécules de type organique. Ces inhibiteurs agissent d'abord par adsorption à la surface des métaux, avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer la vitesse. Les composés organiques susceptibles de fonctionner comme inhibiteur de corrosion contiennent, en principe, un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal : N, O, S, P. Dans le mécanisme d'adsorption, l'inhibiteur forme avec le métal une couche mono ou multimoléculaire qui joue le rôle de matelas isolant vis-à-vis des espèces agressives de la solution [31].

I.8 : Les inhibiteurs de corrosion à base de phosphonate :**I.8.1 : Généralité sur les phosphonates :**

Les phosphonates sont considérés parmi les familles des composés phosphorés les plus importants dans les différents domaines industriels,

Phosphonates phosphoniques ou acides phosphoniques sont des composés organiques contenant C-PO (OH)₂ ou groupes C-PO (OR)₂ (où R = alkyle, aryle). Ce sont des dérivés de l'acide phosphonique (figure. I .12). Ils ont à l'inverse des phosphates une tendance à former des liaisons P-C-P, ce qui les rend résistants à l'hydrolyse [36, 37].

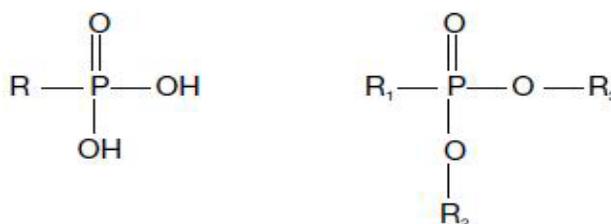


Figure I .12 : Formule de l'acide phosphonique et Formule de phosphonate.

I.8.2 : Propriétés des phosphonates :

L'importance marquante des phosphorates dans tous les domaines scientifiques résulte de leurs propriétés physico-chimiques intéressantes, telles qu'ils :

- Sont des produits très stables dans les conditions chimiques rigoureuses et ne sont pas volatils.
- Sont des agents de chélation efficaces qui sont liés étroitement aux ions métalliques di et trivalents, de plus ils empêchent la formation des précipités insolubles et de supprimer leurs propriétés catalytiques.
- Sont des intermédiaires dans la synthèse des grandes classes de composés tels que phosphoramides, poly (alkylène (s) H-phosphonate(s)), poly (alkylène(s) phosphate(s)), bisphosphonates...etc. à cause de leur capacité de créer des liaisons carbone-carbone de manière efficace.
- Sont biodégradables dans le sol, libération des phosphates.
- Sont moins toxiques pour l'environnement.
- Sont des produits biologiquement très actifs [38-39].

I.8.3 : Le rôle des phosphonates :

De structure voisine des polyphosphates, mais avec un squelette contenant des liaisons P-C au lieu des liaisons P-O, les phosphonates sont de ce fait beaucoup moins sensibles que les polyphosphates à l'hydrolyse, donc à la décomposition en orthophosphates eutrophisants. Les liaisons C-P présentes dans les phosphonates sont beaucoup plus fortes que les liaisons P-O dans les polyphosphates. [40, 41].

Les anions correspondants aux acides phosphoniques sont appelés phosphonates. Ceux qui sont les plus utilisés ont une structure analogue à celle des aminocarboxylates tel que l'éthylène diamine tétraacétate (EDTA) et la nitrilotriacétate (NTA).

Ils sont caractérisés par leur bonne stabilité chimique et leur solubilité dans l'eau, ce qui permet leur usage dans la production de l'huile, dans la formulation de détergents et dans l'inhibition de la corrosion et de l'entartrage [42].

Selon l'IUPAC les phosphonates sont de bons agents chélatants, ils ont des applications variées, tel que l'industrie du textile, du papier, pour complexer les métaux lourds dans les solutions décolorantes exemptes de chlore. Ce sont des composés importants d'un point de vue biologique [43, 44], leur utilité clinique dans la lutte contre l'activité microbienne leur confère un intérêt croissant [45, 46]. Ils sont notamment utilisés en médecine, pour chélater les radionucléides dans le traitement du cancer osseux [47] et dans l'hypercalcémie osseuse [48]. Ces composés ne sont pas seulement des agents chélatants, mais sont aussi très utilisés dans les circuits de refroidissement des eaux comme inhibiteurs d'entartrage.

Dans les détergents, les phosphonates sont utilisés comme une combinaison d'agent chélatant, d'inhibiteur d'entartrage et de stabilisateur d'agents blanchissants [49].

La consommation mondiale en phosphonates était de 56,000 tonnes en 1998 [50], dont 16,000 en Europe [51] en 1998. Les phosphonates les plus utilisés en volume sont le HEDP (acide 1-Hydroxyethane (1,1-diylbisphosphonique)) et le DTPMP (acide Diéthylènetriaminepentakis (méthylène phosphonique)).

Une revue bibliographique [52] sur le sort des phosphonates dans l'environnement a montré que leur toxicité vis-à-vis des organismes aquatiques est faible [52, 53], leur facteur de bioconcentration dans les poissons est très faible, ils sont très peu absorbés par l'appareil gastro-intestinal et une très grande quantité de la dose absorbée est excrétée par les reins. Leur toxicité vis-à-vis de l'être humain est elle aussi très faible, vu que les phosphonates sont utilisés dans le traitement de plusieurs maladies [48, 54].

Dans le milieu naturel, les bactéries jouent un rôle primordial dans le processus de biodégradation des phosphonates. Le premier phosphonate naturel identifié était l'acide 2-

aminoéthylphosphonique (Fig. I. 13)[55]. Il a été trouvé dans les membranes des plantes et des animaux. Grâce à la présence des phosphonates naturels dans l'environnement, les bactéries ont développé le pouvoir de métaboliser les phosphonates en sources nutritives.

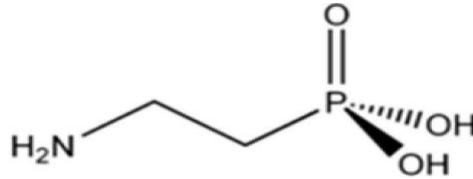


Figure I.13 : Acide 2-aminoéthylphosphonique (AEP).

I.8. 4: Domaine d'application du phosphonate :

-Détergent : Les phosphonates entrent dans l'industrie des détergents comme agent séquestrant de calcaire. Les phosphonates sont des composés chimiques très solubles dans l'eau ayant un grand pouvoir séquestrant. Très souvent employés comme adjuvants des zéolites, leurs propriétés sont multiples : propriétés adoucissantes, propriétés dispersives à l'égard des salissures, stabilisation du perborate (agent blanchissant), stabilisation des sels de calcium. Ils servent comme « eau de Javel peroxyde stabilisants » par chélation des métaux qui pourraient inactiver le peroxyde. Ils sont utilisés comme une combinaison de chélateurs agent, inhibiteur de l'échelle et stabilisateur de l'eau de Javel [56]

-Traitement des eaux : Les phosphonates utilisés dans le traitement des eaux comme inhibiteur d'entartrage qui vient retarder ou empêcher la précipitation du carbonate de calcium utilisés comme inhibiteur de corrosion pour des circuits de refroidissement ouverts [57].

-L'industrie pétrolière : Installation du forage, d'extraction, de raffinage, de transport et de stockage. Dans la fabrication des pâtes et papier et dans l'industrie textile.

-L'industrie agroalimentaire : L'efficacité fongicide, due au phosphonate a été démontrée dans de nombreux pays (par contre ils n'ont aucun effet fertilisant) mais leurs modes d'actions sont controversés :

- Action directe, Inhibition du développement du champignon dans la plante.
- Action Indirecte : le phosphonate renforce les défenses naturelles de la plante, notamment les phytoalexines [58].

De nos jours les aminophosphonates sont utilisés quotidiennement dans plusieurs secteurs d'activités [59,60]. Par exemple, le : Buminafos, est utilisé comme régulateur de la croissance des plantes dans l'industrie agrochimique. Le pesticide le plus utilisés au monde, l'herbicide glyphosate (Round up ©), est, aussi un acide aminophosphonique. Le Fyrol 6 ©, est utilisé comme ignifuge dans différents matériaux figure(I.14).

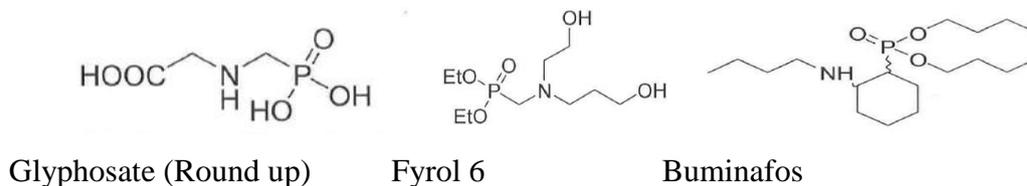
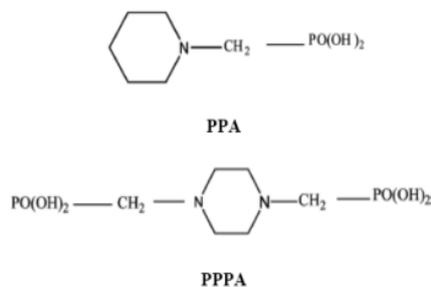


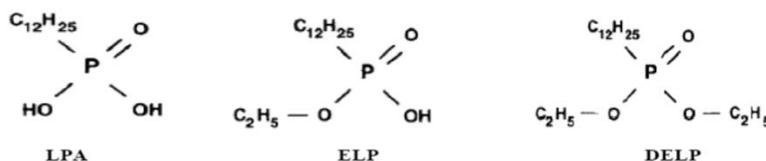
Figure I.14: Exemples d'Aminophosphonates

-Inhibiteurs de corrosion :

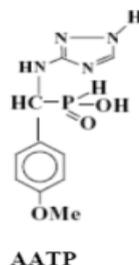
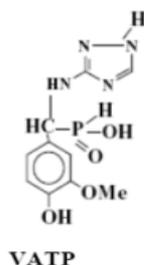
Amar et al. [61] ont étudié l'influence du piperidin- 1- yl- phosphonicacid (PPA) et du(4-phosphono-piperazin-1-yl) phosphonicacid (PPPA) sur la corrosion de l'acier au carbone en milieu NaCl 3% par des courbes de polarisation. Une meilleure efficacité inhibitrice a été trouvée avec du (PPPA). Les courbes de polarisation montrent que ces deux molécules, en milieu NaCl, se comportent comme inhibiteur cathodique. Ils ont constaté que l'efficacité inhibitrice est fonction de la concentration.



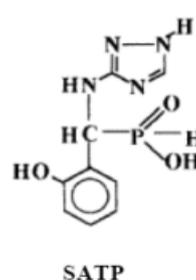
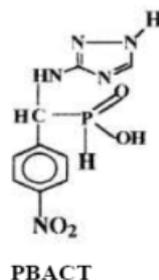
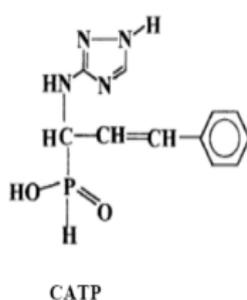
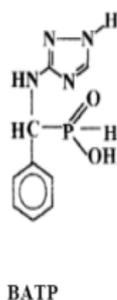
Pebere et al. [62] ont étudié quelques composés phosphoniques (laurylphosphonicacid(LPA), ethyllaurylphosphonate (ELP) et diethylaurylphosphonate (DELP) comme inhibiteurs de corrosion pour l'acier au carbone en milieu NaCl 0,1M. De ces trois composés, il s'est avéré que seul l'ELP présente des propriétés inhibitrices de la corrosion.



Ramesh et al. [63] ont étudié l'effet de nouvelle génération de triazoles substitués (3-vanilidene amino 1, 2,4-triazole phosphonate (VATP), 3-anisalidene amino 1, 2,4-triazolephosphonate (AATP) sur la corrosion du cuivre en milieu neutre en utilisant des méthodes électrochimiques. Ils ont remarqué qu'en présence de ces deux triazoles, la dissolution du cuivre est négligeable, suite à la formation d'un film protecteur.



L'effet des molécules (3-benzylidene amino 1,2,4-triazole phosphonate(BATP),3-cinnamalidene amino 1,2,4-triazole phosphonate (CATP), 3-salicylalidene amino 1,2,4-triazole phosphonate (SATP) et 3-paranitro benzylidene amino 1, 2,4-triazole phosphonate (PBATP) sur l'inhibition de la corrosion du cuivre en milieu neutre a été étudié en utilisant des techniques électrochimiques et des analyses de surface. Ces composés contribuent positivement à l'inhibition de la dissolution du cuivre [64].



Sakker et al ont étudié l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu NaCl 3% par une nouvelle molécule dérivée de phosphonate (l'acide {Méthylène bis [(2-hydroxy-5,1,-Phénylène) bis méthylène]} tétraphosphonique) en utilisant les méthodes électrochimique.

Les courbes de polarisation montrent que cette molécule, en milieu NaCl, se comporte comme un inhibiteur anodique. Ils ont constaté que l'efficacité inhibitrice est en fonction de la concentration. Ce composé présente une meilleure efficacité inhibitrice [65].

Références bibliographiques :

[1]: Chambre syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel, Comité des techniciens. Circuits eau de mer : traitement et matériaux, éditions Technip Paris, (1993).

[2]: N. Brinis ; « Application des polymères conducteurs à l'inhibition de la corrosion de l'acier : Synthèse d'inhibiteurs solubles et élaboration de revêtements auto-cicatrisants » ; Mémoire de magister, Université A. Mira, Béjaia (2009).

[3]: C. Vargel; « le comportement de l'aluminium et de ses alliages » ; dunoud Technique (1979) 25.

[4]: A. Zaabar, Utilisation de l'extrait de la plante d'Ortie (*Urtica dioica* L.) comme inhibiteur de corrosion de l'acier dans les milieux HCl 0,5M et NaCl 3%, mémoire de magister. Université A. Mira, Bejaia, 2010.

[5]: R. Mehibil; « Etude de l'efficacité inhibitrice de quelques nouveaux inhibiteurs, dits non polluants, sur la corrosion de deux types d'alliages d'aluminium »; Mémoire de Magister, Université de Skikda (2008).

[6]: D. Nadir, R. Rabah ; « Introduction à la corrosion et aux inhibiteurs de corrosion » ;4278 (2004) 6.

[7]: A. Habchi; « Etude de l'effet de la température sur la corrosion de l'acier XC 52 en présence du sulfarlem et leur sel correspondent dans un milieu H₂SO₄ 20% » ; Mémoire de master, Université KasdiMerbah Ouargla (2013).

[8]: O. K. Abiola, J. O. E. Otaigbe *CorrosSci.* 51(2009) 2790.

[9]: I. Guenfoud ; « Synthèse, Caractérisation, Tests Catalytiques et Étude de L'inhibition de la Corrosion d'un Acier Par des Composés Dérivés de L'histamine en Milieu Acide Chlorhydrique » ; Thèse de doctorat, Université de Tlemcen (2014).

- [10]: S. Chikhi, Evolution du comportement protecteur de deux inhibiteurs de corrosion en fonction de la température dans un milieu biphasique – cas de l'unité GPL1 de CIS – Hassi Messaoud. Projet professionnel de fin d'induction. Sonateach, Division Technologie et Développement, Laboratoire Corrosion électrochimique et métallurgie. – Algérie, (2017).
- [11]: Hilaire, Biodétérioration de polymères, Edition EDP Science Paris,(1998) 103.
- [12]: . L. Crolet et G. Beranger, Corrosion en milieu aqueux des métaux et alliages, M150, Technique de l'ingénieur, (2000).
- [13]: K.Aoudia; «Comportement électrochimique du cuivre nu et recouvert d'un film d'oxyde préforme en milieu sulfate chlorure : influence d'un composé réducteur de frottement hydrodynamique» ; Mémoire de magister, Université Abderahmane Mira, Béjaia (2009).
- [14] : K. Hamadache, H. Kerrouche, Etude du comportement de deux inhibiteurs de corrosion A et B dans différents rapports de mélange par différentes techniques électrochimiques. Mémoire d'étude universitaire appliquée en chimie de laboratoire. Université M'hamedBougarra – Boumerdes – Algérie,(2005).
- [15]: P. Boumersbach, C. Dumont, J.P. Millet, Electrochemical characterization of a corrosion inhibitor, influence of temperature on the inhibition mechanism, 20th, meeting of the electrochemical society, Quebec City (CANADA), Mai 2005.
- [16]: R.D. Kane, Experience survey on corrosion monitoring and mitigation technique for sweet well production, CLI International, INC HOUSTON TX, p 19 .
- [17]: C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pébère, Corrosion et anticorrosion. Lavoisier, chapitre 13, Paris, (2002).
- [18]: B. Mezhoud, Synthèse des inhibiteurs contre la corrosion des aciers, thèse de magister université de Constantine – Algérie, (2011).
- [19]: A. Fialathèse, Synthèses et caractérisations de nouvelles molécules contenant du S et N, Etudes de leur effet inhibiteur sur la corrosion des métaux de transition.

- [20]: Cours Matériaux Métalliques – phénomènes de corrosion V: protection et lutte contre la corrosion.
- [21]: H. EL Bakouri, Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide Orthophosphorique par un Antibiotique Organique.
- [22]: D. Landolt, Corrosion et chimie de surface des métaux, Presses polytechniques et Universitaires de Romandes, Lausanne, (1993).
- [23]: NACE Glossary of Corrosion Terms. Materials Protection, 4(1965)79.
- [24]: O. Dob; « Formation d'une solution aqueuse anti-corrosive pour le refroidissement des moteurs à combustion interne » ; Mémoire de magister, Université de Skikda (2008).
- [25]: S. Boukerche; «Comportement électrochimique et électrique du cuivre dans un milieu acide (HNO_3) » ; Mémoire de magister, Université Badji Mokhtar, Annaba(2012)
- [26]: H.E. Waldrip, Present Day Aspects of Condensate Well Corrosion. Corrosion, (1948), 4.
- [27]: E. Hamner Norman, Scope and importance of inhibitor technology. In: Ed. By C.C. Nathan, Houston, Nace Corrosion Inhibitors. USA: National Association of Corrosion Engineers, 28 (1973).
- [28]: Nace Glossary of Corrosion Terms. Materials Protection, 4, (1965) 79.
- [29]: E. Heitz, Proc. 4th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann, Univ. Ferrara, Italy, N.S., Sez. V, Suppl. 6, (1975) 432.
- [30]: J. Jaworska, H. V. Genderen-Takken, A. Hanstveit, E. v. d. Plassche, T. FeijtelChemosphere, 47,(2002), 655.
- [31]: M. Faustin; Etude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M, thèse de doctorat, Université des Antilles et de la Guyane,2013.
- [32]: H.Nahali, « Evaluation de l'efficacité inhibitrice de Na_3PO_4 contre la corrosion des armatures du béton. Apport de l'émission acoustique dans la caractérisation et le contrôle de l'anticorrosion », thèse de doctorat, Université de Lyon, (2015).
- [33]: F.Constantin, « Étude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides derefoissement », thèse de doctorat, Université de Lyon, 2011.

- [34]: M. Boulkroune, « Inhibition de la corrosion du zinc en milieu acide », thèse de doctorat, Université de Constantine, (2014).
- [35]: H. Hamani, « Synthèse, caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules bases de Schiff », thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif, (2015).
- [36]: Abinajm S, Lysitsas, Carrel JP, Les clousp, lombardit, samsonj. Ostéonécrose des maxillaires chez des patients traités par bisphosphonates. *PresseMed* ; 34:(2005), 7.
- [37]: Rogers MJ. From molds and macrophages to mevalonate: *CalcifTissue* ; 75 (2004) 61.
- [38]: C. Abraham, D. Konstantinos, *Metal phosphonate chemistry: from synthesis to application*, Royal Society of Chemistry, Cambridge UK, (2011).
- [39]: S. GuezaneLakoud, Synthèse et activité toxicologique des composés azotés contenant le groupement phosphonate, thèse de doctorat en chimie organique appliquée, Université Badji Mokhtar-Annaba, (2012).
- [40]: A. Harris, A. Marchall. « Corrosion prevention et control», August, (1980) 17.
- [41]: E. Kalman. Proceeding of the 7th European Symposium on corrosion inhibitors (7SEIC) *Ann. Univ. Ferrara, N.S., Sez. V, Suppl. N°1* .91 (1990) 583.
- [42]: S. Ramesh, S. Rajeswary .*Corros. Sci* 47 (2005) 151.
- [43]: H. Allgerier, C. Ang, G. Bold, R. Duthaler, R. Heckendorm, A.Togni. *Eur. Pat. Appl.* EP 302,826, Feb 1989,39 pp ; *Chem. Abstr.*122 (1990) 139.
- [44]: T. Kamiya, K. Hemmi, H. Taknouti, M. Hascimoto. *Tetrahedron Lett*, 21 (1980)95.
- [45]: M. Haskimoto, T. Kamiya, K. Hemmi, H. Takeno. *Tetrahedron Lett*, 21(1980) 99.
- [46]: J. ZHU, X. LU. *Chem. Soc. Commun.* (1987) 1318.
- [47]: J. DE Kerk, A. Vandijk, AD. Van het schip, BA. Zonnenberg, PP.VAN RIJK. « Pharmacokinetics of rhenium-186 after administration of rhenium-186-HEDP to patients with bone metastases». *J Nucl Med.* 33 (1992) 646.
- [48]: H. Fleisch. *Recent Results Cancer Res.* 116(1989) 1.

- [49]: H. May, H. NIJS, V. Godcharles. Household Pers Prod Ind, 23 (1986) 50.
- [50]: B. Davenport, A. Deboo, F. Dubois, A. Kisch. Ceh report: chelating agents. SRI Consulting, Menlo Park, CA, USA, 2000.
- [51]: T. Knepper, H. Well. Vom Wasser. 97(2001) 193.
- [52]: B. Nowack. Water Resea. 37 (2003) 2533.
- [53]: E. Van Hullebusch, P. CHazal, V. Deluchat Toxicol Environ Chem. 82 (2002) 75.
- [54]: M. Francis, R. Centene. Chem Educ. 55 (1978) 760.
- [55]: M. Horigouchi, M. Kandastu. Nature. 18 (1959) 901.
- [56] : Direction général des ressource naturelle 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.
- [57] : La sécurisation légionelle des tours aérorefrigerants humide, Sandrine Oberte , florence Menard-szczebara, et Alain Vidal ,Anjou recherche Holcim granulats -58000 Nevers-Saint-Eloi.
- [58] : Journées Techniques ITAB Viticulture en Agriculture Biologique, Die (Drôme Le Mercredi 26 & Jeudi 27 Novembre 2008, 1.5 Journées, Cave Coopérative JAILLANCE Die, Conférence & Ateliers.
- [59]: F. R. Atherton; C. H. Hassall; R. W. Lambert, J. Med. Chem., 29, 29 (1986).
- [60]: J. Emsley; D. Hall, The chemistry of phosphorus, Harper and Row, London (1976).
- [61]: X.H. To, N. Pebere, N. Pelaprat, B. Boutevin, Y. Hervaud, Corros. Sci., 39, (1997) 1925.
- [62]: S. Ramesh, S. Rayeswari, S. Maruthamuthu, Appl. Surf. Sci., (2004) 214.
- [63]: S. Ramesh, S. Rajeswari, Electrochim. Acta., 49. (2004) 811.
- [64]: S. Saker, N. Aliouane , H. Hammache , S. Chafaa ,G. Bouet, Ionics 21, (2015) 2079.
- [65]: I.N. Putilova, S.A. Balezin, V.P. Barannick, Mettalic Corrosion Inhibitors. Pergamon.

Chapitre II :
Condition et
technique
expérimentales

Chapitre II : Conditions et techniques expérimentales.

II.1 : Introduction :

Lorsque les phénomènes de corrosion sont plus complexes, il est nécessaire d'utiliser un très grand nombre de méthodes expérimentales pour estimer le taux de corrosion et estimer l'action de l'inhibiteur utilisé [1]. Dans ce chapitre nous allons décrire les techniques et conditions expérimentales utilisées dans le cadre de cette étude. La première partie est consacrée aux conditions et les dispositifs expérimentaux et la deuxième partie de ce chapitre traite et décrit les différentes méthodes chimiques et électrochimiques utilisées.

II.2 : Condition expérimentale :

II.2.1 : Matériau testé :

Le matériau testé dans cette étude est l'acier. C'est un matériau de prédilection de l'architecture durable, créative et technique. Il cumule de multiples avantages pour la construction neuve, la rénovation ou l'évolution des bâtiments.

L'acier est un matériau ferreux qui se distingue à la fois du fer et de la fonte. C'est un alliage métallique dont l'élément chimique principal est le fer et dont l'autre élément essentiel est le carbone.

II.2.2 : Préparation des solutions électrolytiques :

II.2.2.1 : Solution d'acide chlorhydrique :

La solution électrolytique agressive (0.5M HCl) utilisée dans cette étude a été préparée par dilution de l'HCl (36%-38%) avec l'eau distillée.

II.2.2.2 : Solution inhibitrice :

La molécule utilisée au cours de cette étude est une molécule organique dérivée de phosphonates, qui désigne par le nom ABDB dans la suite de ce travail.

Le composé a été rajouté à la solution corrosive à des concentrations allant de ($10^{-3}M$ à $10^{-6}M$).

II.2.3 : Préparation de l'état de surface de l'échantillon :

Cette technique de préparation est indispensable pour les revêtements de protection Durable. L'opération de polissage (Figure II.1) est réalisée avec du papier de verre attaché sur disque à rotation rapide de différentes granularités : 120,800, 1000,1200 et 1500 pour obtenir un état de surface suffisant (Figure II.2). Les plaques d'acier ont été rincées avec de l'eau distillée puis séchées à l'aide un papier absorbant. Ce protocole est fait avant chaque essai.

**Figure II.1:** Polisseuse.**Avant****Après****Figure II.2 :** La plaque de l'acier utilisée au cours des essais étudiée avant et après polissage.

II.2.4 : Cellule électrochimique :

Les tests électrochimiques ont été réalisés dans une cellule en verre, à double parois entre lesquelles est maintenue une circulation d'eau thermostatée, qui contient l'électrolyte où sont introduites les trois électrodes : l'électrode de travail (ET), l'électrode de référence (ER) et la contre électrode (CE) appelée aussi l'électrode auxiliaire (Figure II.3). Avant chaque expérience, la cellule est rincée à l'eau distillée et séchée avec du papier absorbant.

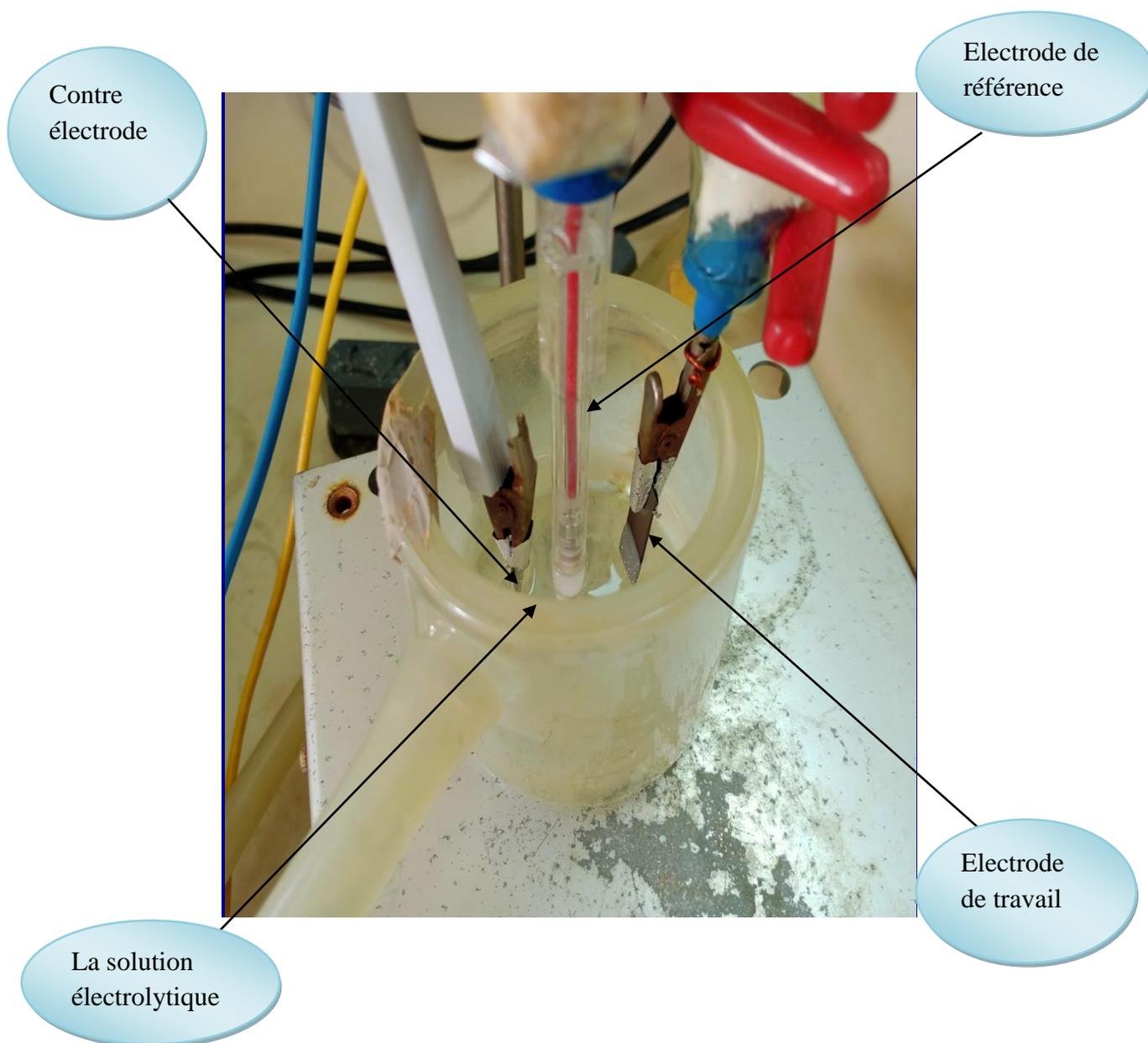


Figure II.3 : La cellule électrochimique.

II.2.4.1 : Electrode de travail (ET) :

Elle est souvent appelée électrode redox. Ce type d'électrode est le lieu d'une réaction Chimique, il constitue le site d'échange entre l'électrode et la substance électro active.

L'électrode utilisée dans la cellule est une plaque rectangulaire de l'acier dont la surface active est de 2.3 cm² (Figure II.4). Le contacte électrique est assuré par une pince métallique.



Figure II.4 : Électrode de travail en acier.

Avant chaque manipulation, l'électrode de travail est polie à l'aide de polisseuse avec papiers abrasifs de grade croissant : 120 à 1500. En fin elle est rincée abondamment à l'eau distillée et essuyée avec de papier absorbant.

II.2.4.2 : Électrode de référence (ER) :

Nous utilisons dans ce travail, une électrode de référence au calomel saturée en KCl (ECS) et son potentiel à 25°C est de 0,244 V par rapport à l'électrode normale d'hydrogène à 25°C. L'électrode de référence est placée très près de l'électrode de travail afin de diminuer les erreurs de mesure, surtout dues aux chutes ohmiques. La (figure II.5) présente l'électrode de référence.

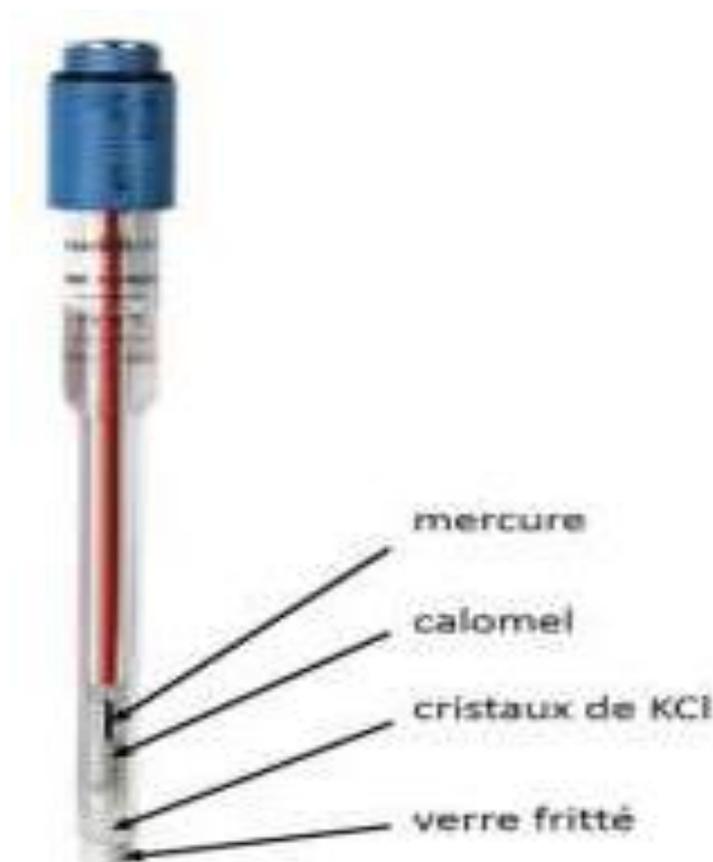


Figure II.5 : Schéma d'une électrode au calomel saturée.

II.2.4.3 : Contre électrode (CE) :

Une plaque de platine de petite surface inférieure à celle de l'électrode de travail est utilisée comme électrode auxiliaire, le rôle de cette électrode est d'assurer le passage du courant dans la cellule électrochimique [2, 3].

II.3 : Dispositifs expérimentaux :

Les essais ont été réalisés à l'aide de différents appareils. Le premier est constitué d'un système d'asservissement Potentiostat/Galvanostat de type PGP 201. Cet appareil est relié à un micro-ordinateur avec le logiciel Voltmaster 1. Les mesures des tests de corrosion, ont été réalisées sur un système qui permet d'effectuer les différentes expériences en maintien galvanostatique, potentiostatique ou en recyclage de potentiel (Figure II.6).



Figure II.6 : Dispositif expérimental de mesure potentiodynamique, potentiostatique et galvanostatique.

Le seconde constitué d'un appareil de mesure de marque Autolab intégrant à la fois un Potentiostat/Galvanostat, commandé par le logiciel GPES et un analyseur de fonction de transfert commandé par le logiciel FRA pour les mesures d'impédance électrochimique (Figure II.7).

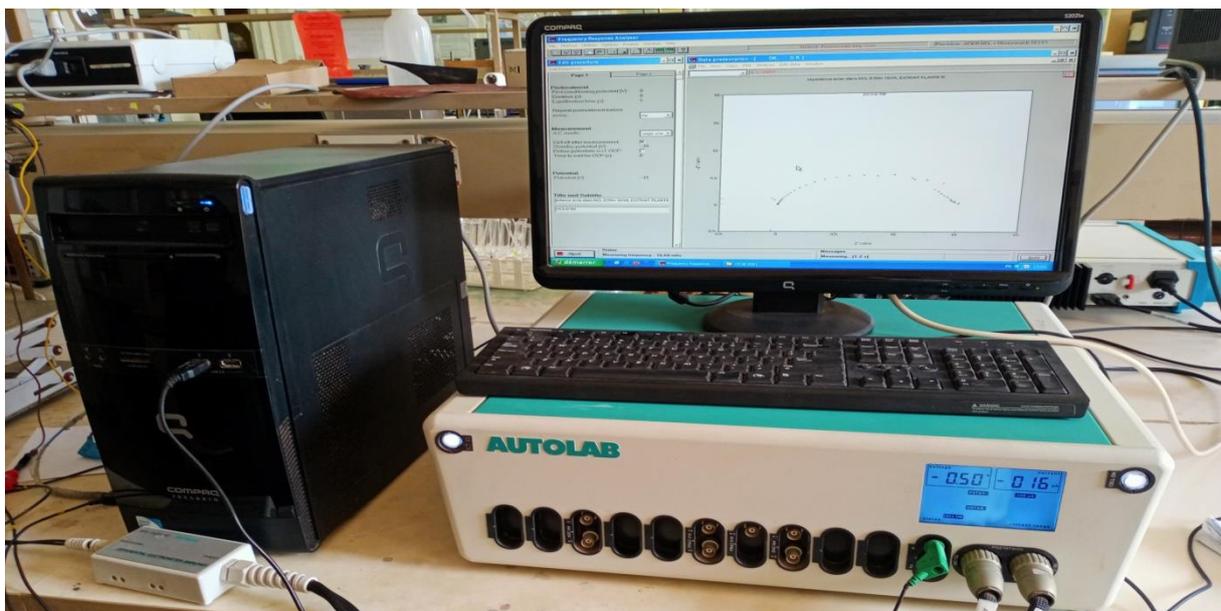


Figure II.7 : Dispositif expérimentales AUTOLAB de mesure de l'impédance électrochimique.

II.4 : Les méthodes d'études et de contrôle de la corrosion :**II.4.1 : La gravimétrie :****II.4.1.1 : Principe :**

La mesure de la perte de masse est la première méthode pour étudier l'inhibition de la corrosion des métaux dans les solutions électrolytiques. C'est la méthode la plus simple en pratique, elle ne nécessite pas beaucoup de matériel, mais ne permet pas d'accéder aux mécanismes impliqués dans la corrosion. Le principe repose sur la détermination de la perte de masse (ΔW) subie par l'échantillon de surface (S) immergé dans une solution corrosive pendant un temps (t), en absence et en présence d'un inhibiteur maintenue à température constante.

Cette technique a été utilisée pour déterminer la vitesse de corrosion, le taux de recouvrement et l'efficacité inhibitrice de corrosion [4].

La vitesse de corrosion est déterminée après 24 h d'immersion et calculée par la formule suivante :

$$C_R = \frac{\Delta w}{S \times t} = \frac{w_1 - w_2}{S \times t} \quad (\text{II.1})$$

Où :

- Δw : La perte de masse de l'acier en g.
- w_1 et w_2 : La masse de l'échantillon avant et après 24h d'immersion dans le milieu corrosif en g.
- t : temps d'immersion.
- S : surface de la pièce métallique en cm^2 .

L'efficacité inhibitrice ($\eta\%$) d'un composé est calculée à partir de la relation suivante :

$$(\eta\%) = \frac{C_R^0 - C_R}{C_R^0} \times 100 \quad (\text{II.2})$$

- C_R^0 et C_R représentent respectivement les valeurs de la vitesse de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur en (g/h.cm^2) .

Le taux de recouvrement (θ) est donné par la relation suivante :

$$\theta = \frac{\eta}{100} \quad (\text{II.3})$$

II.4.1.2 : Mode opératoire :

Avant chaque essai gravimétrique est pour obtenir des résultats fiables et reproductibles, on a procédé au traitement de la surface des échantillons en contact avec le milieu corrosif comme suit :

- Polissage mécanique au papier abrasif à granulométrie décroissant 120, 600, 1000, 1200 et, 1500 sous refroidissement avec l'eau. C'est une opération qui consiste à rendre une surface lisse, ayant un aspect d'un miroir. En supprimant les fissures, les aspérités et toutes les impuretés (résultant de la corrosion).
- Rinçage à l'eau distillée puis avec l'acétone pour nettoyer la surface après l'abrasion mécanique.
- Séchage à l'aide d'un papier absorbant à fin d'éviter l'influence immédiate de la corrosion.

Ensuite, ces derniers ont été pesés en premier temps à l'aide d'une balance analytique de haute précision. Puis, elles sont immergées pendant 24 heures dans des béchers de 50 ml contenant les solutions électrolytiques en absence et en présence de différentes concentrations des composés étudiés à température constante. La régulation de la température de l'électrolyte a été contrôlée automatiquement à l'aide d'un bain Marie. Après 24 heures d'immersion, les pièces sont retirées de la solution électrolytique et lavées à l'eau distillée, puis séchées à l'air libre. Enfin les pièces récupérées ont été pesées une deuxième fois. Ce protocole est appliqué pour chaque test effectué (Figure II.8).



Figure II.8 : Méthode de l'étude gravimétrique.

II.4.2 : Technique électrochimiques :

Les méthodes électrochimiques utilisées permettant l'étude du phénomène de corrosion peuvent être divisées en deux catégories :

- Méthodes stationnaires.
- Méthodes transitoires.

II.4.2.1 : Méthode stationnaire :**II.4.2.1.1 : La chronopotentiométrie (suivi du potentiel d'abondant avec le temps) :**

Cette technique simple apporte des informations préliminaires sur la nature des processus se produisant à l'interface métal/électrolyte (figure II.9). Il est référé par rapport à une électrode au calomel saturé. Est un indicateur qualitatif de l'état de corrosion d'un substrat métallique dans un milieu électrolytique. Cette mesure permet également de connaître la durée d'immersion minimale nécessaire à l'établissement d'un état stationnaire indispensable pour le tracé des courbes de polarisation, et des diagrammes d'impédance électrochimique [5]. Les courbes de la figure suivante illustrent les différents cas.

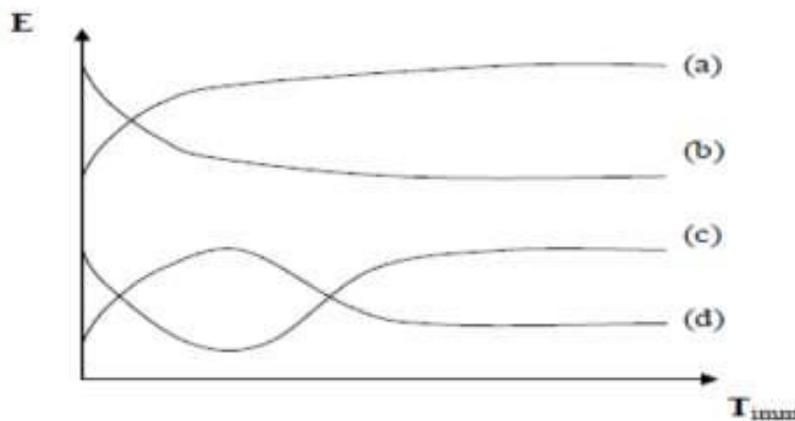


Figure II.9 : Evaluation du potentiel en fonction de temps d'immersion [5].

- (a) : Le potentiel devient plus cathodique, il y a formation d'un film protecteur, dit film de passivation,
- (b) : Destruction de l'oxyde métallique, le potentiel devient de moins en moins noble,
- (c) : Passivation apparaissant après un début d'attaque,
- (d) : Disparition d'un film protecteur préexistant à l'immersion.

Dans notre cas la stabilisation du potentiel d'abandon de l'électrode de travail étudiée est atteinte après 45 minutes d'immersion dans la solution d'électrolytique à l'état stationnaire.

Cette technique consiste à mesurer le potentiel de l'électrode de travail en fonction du temps d'immersion. Elle indique le type d'inhibiteur (anodique ou cathodique) suivant le sens de déviation du potentiel par rapport au potentiel mesuré en absence d'inhibiteur. Si l'inhibiteur est à caractère mixte, aucune indication n'est donnée par la faible variation de potentiel [6].

II.4.2.1.2 : Courbes de polarisation (Tafel) :

La courbe de polarisation de l'interface métal-solution est une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, mais ne rend compte que de l'étape la plus lente du processus global à l'interface électrochimique [7].

Pour déterminer une courbe de polarisation potentiodynamique, on applique, à l'aide d'un potentiostat, différents potentiels entre l'électrode de travail et une électrode de référence. On mesure le courant stationnaire qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique entre cette électrode de travail et une contre-électrode.

Dans notre étude, les courbes de polarisation potentiodynamique ont été obtenues par la variation automatique du potentiel de -800 à 200 (mV/ECS) à une vitesse de balayage de 1mV/s.

Le tracé des courbes intensités potentielles stationnaires est très délicat, car l'état stationnaire est dans la plupart des cas assez lent à s'établir, pour cela, on peut tracer la courbe de polarisation «intensité-potentiel » en faisant varier le potentiel en partant de E_{corr} et en allant vers un potentiel plus positif ou plus négatif afin de faire sortir le système de son équilibre.

II.4.2.1.3 Mesure de la vitesse de corrosion (méthode de Tafel) :

Il s'agit en fait d'une méthode d'extrapolation basée sur l'équation $I = f(E)$ de Butler-Volmer. Par conséquent, les hypothèses nécessaires à l'établissement de cette équation sont à l'origine des limites liées à l'exploitation de cette technique. Si on représente la courbe de polarisation obtenue en coordonnées $\log(\text{densité de courant}) = f(E)$ (figure II.10), l'intersection des droites anodique et cathodique, extrapolées au potentiel de corrosion, donne la densité de courant de corrosion $i_{corr}(\text{A.cm}^{-2})$.

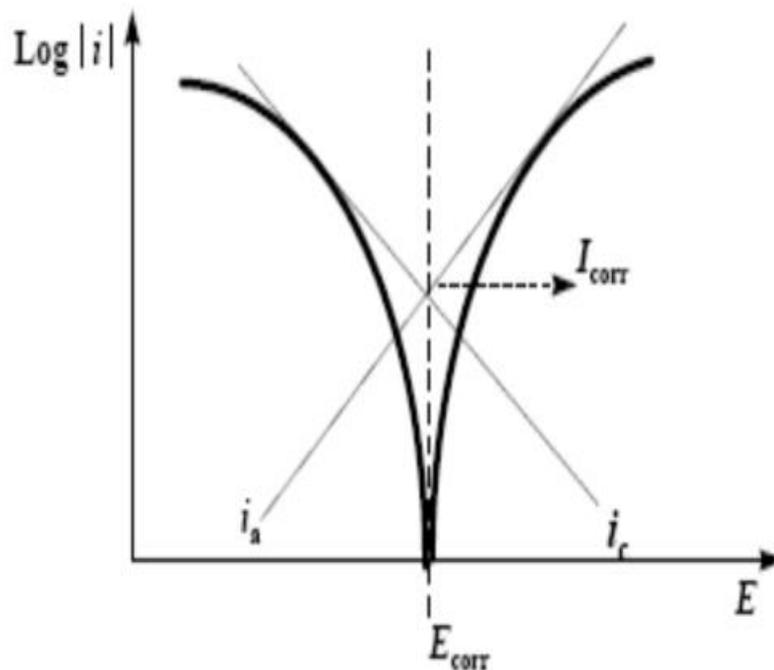


Figure II.10: Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel.

Cette méthode nous permettant de déterminer :

- **L'efficacité inhibitrice des inhibiteurs :**

On peut la calculer par cette relation.

$$E_p(\%) = \frac{i_{corr}^0 - i_{corr}}{i_{corr}^0} \times 100 \quad (\text{II.4})$$

Où :

- i_{corr}^0 et i_{corr} : représentent les densités de courant de corrosion déterminées par extrapolation des droites de Tafel au potentiel de corrosion, sans et avec addition de l'inhibiteur.

- **Résistance de polarisation :**

La mesure de la résistance de polarisation par le tracé de la courbe $I = f(E)$ au voisinage du potentiel de la corrosion, consiste à faire un balayage de quelques millivolts (± 25 mV) ΔE autour du potentiel de la corrosion et de déterminer le courant ΔI correspondant. La résistance de polarisation R_p , est définie comme l'inverse de la pente de la tangente à la courbe I-E au potentiel de corrosion. Elle s'exprime en fonction des coefficients de Tafel [8] :

$$\frac{\Delta E}{\Delta i} = R_p = \frac{\beta_a \times \beta_c}{2.3(\beta_a + \beta_c)} \times \frac{1}{i_{corr}} \quad (\text{II.5})$$

Où :

- i_{corr} : Est le courant de corrosion.
- β_a et β_c sont les pentes de Tafel anodique et cathodique respectivement.

Les valeurs de taux de recouvrement de surface (θ) sont calculées en utilisant l'équation suivante :

$$\theta = \frac{i_{corr}^0 - i_{corr}}{i_{corr}^0} \quad (\text{II.6})$$

II.4.2.2 : Techniques transitoires :

II.4.2.2.1 : La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) :

Cette technique consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel en fonction de la fréquence. Elle permet une analyse plus complète du mécanisme d'action de l'inhibiteur. Le rôle de l'inhibiteur dans les différents processus intervenant à l'électrode (transfert de charges, diffusion, adsorption...) peut être étudié en détail, et des valeurs telles que celles de la résistance de transfert et de la résistance de polarisation peuvent permettre d'accéder à la mesure de la vitesse de corrosion même dans le cas où le métal est recouvert d'une couche protectrice [9].

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.

II.4.2.2.2 : Principe :

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 $ZI = jL\omega$.

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.

Deux représentations permettent de décrire les variations de cette fonction de transfert en fonction de la fréquence imposée :

➤ **Représentation dans le plan de Nyquist :**

Cette représentation tracée selon le formalisme de Nyquist dans le plan complexe avec la partie imaginaire négative portée au-dessus de l'axe réel comme il est habituel de le faire en électrochimie. Chaque point du diagramme correspond à une fréquence donnée du signal d'entrée (figure II.11 (a)).

➤ **Représentation dans le plan de Bode :**

Dans le plan de Bode, on peut observer les variations du logarithme décimal du module de Zen fonction du logarithme de la fréquence d'une part, le déphasage en fonction du logarithme de la fréquence d'autre part. Il conduit notamment à distinguer les différentes constantes de temps du système électrochimique par la présence de rupture de pente (figure II.11 (b)).

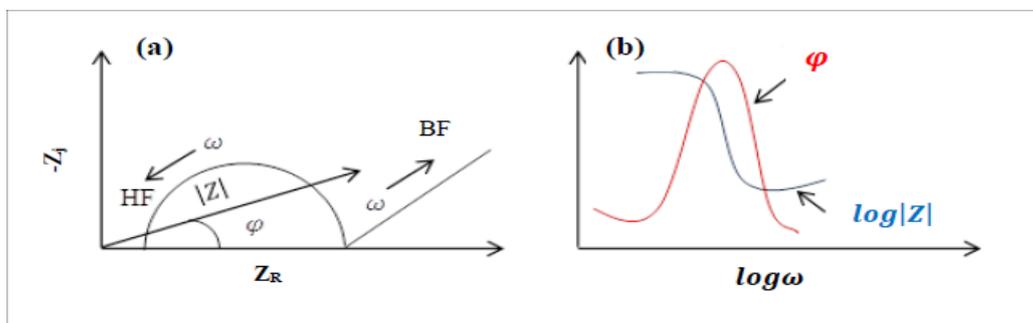


Figure II.11 : Diagramme d'impédance électrochimique en représentation de (a): Nyquist et (b) : Bode.

Lors de notre étude, les mesures d'impédances électrochimique (EIS) ont été effectuées autour du potentiel à circuit ouvert dans la gamme de fréquence allant de 100 kHz à 10 mHz, avec un signal de 10 mV d'amplitude sinusoïdale. L'efficacité de l'inhibition obtenue à partir de la spectroscopie d'impédance électrochimique ($\eta_{\text{EIS}}(\%)$) est calculée en utilisant la relation suivante :

$$\eta_{\text{EIS}}(\%) = \frac{R_{t(\text{inh})} - R_{t(0)}}{R_{t(\text{inh})}} \times 100 \quad (\text{II.7})$$

Où :

- $R_{t(0)}$ et $R_{t(\text{inh})}$: sont les valeurs de la résistance de transfert de charge en absence et en présence de l'inhibiteur étudié respectivement.

Références bibliographiques :

[1] : A. Habchi, Etude de l'effet de la température sur la corrosion de l'acier XC52 en présence du sulfarlem et leur sel correspondant dans un milieu H₂SO₄ 20%. **[En ligne]** Thèse de master académique en chimie appliquée. UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA. Disponible sur <<http://dspace.univ-ouargla.dz/jspui/handle/123456789/1532>>, 2013.

[2]: S.L.Wu,Z.D.Cui,F.He,Z.Q.Bai,S,L,Zhu,X,Yang,«characterization of the surface film formed from carbon dioxide corrosion on N80 steel » materials letters, 58 (2004) 91076-1081.

[3] : L.Jarbert, thèse de doctorat, école doctorale Matériaux de Lyon,l'institut National des sciences Appliquées de Lyon (2004).

[4] : J.J. Lamoureux, Précis de Corrosion, MASSON, 1994.

[5]: E.L. Liening, Electrochemical Corrosion Testing Techniques, The Theory and The practice, Process Industries Corrosion, NACE, Houston, 1986.

[6] : A.D. MERCER., « Testing techniques in corrosion inhibition », 6e Symposium européen sur les inhibiteurs de corrosion, Ferrare, 1985.

[7] : M. Faustin ; Etude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M, thèse de doctorat, Université des Antilles et de la Guyane, 2013.

[8] : D. Devilliers, M. Chemla, Transfert de charge dans les systèmes inorganiques, Techniques de l'Ingénieur, traité Constantes physico-chimiques K 830.

[9] : A. Fiala, Synthèses et caractérisations de nouvelles molécules contenant du soufre et de l'azote, études de leur effet inhibiteur sur la corrosion des métaux de transition application à la protection du cuivre en milieux acides. Thèse doctorat d'état en chimie, Université Mentouriconstantine, 2007.

Chapitre III :
Résultats et
discussion

Chapitre III : Résultats et discussion.

III.1 : Introduction :

Dans ce chapitre nous allons présenter les résultats expérimentaux de l'activité inhibitrice d'un inhibiteur dérivé de phosphonate (ABDB), vis à vis de la corrosion de l'acier en milieu 0.5M HCl établi par la méthode gravimétrique, Courbes de polarisations potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique. On présentera notamment l'influence de la concentration de l'inhibiteur sur le comportement de l'acier en milieu acide chlorhydrique. Afin de déterminer le mode d'action de cet inhibiteur organique, nous avons calculé et commenté certains paramètres thermodynamiques.

III.2 : Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier dans une solution d'acide chlorhydrique par un composé organique à température ambiante :

III.2.1 : Etude gravimétrique :

III.2.1.1 : Effet de la concentration du composé organique sur la perte de masse et la vitesse de corrosion de l'acier dans 0.5M HCl:

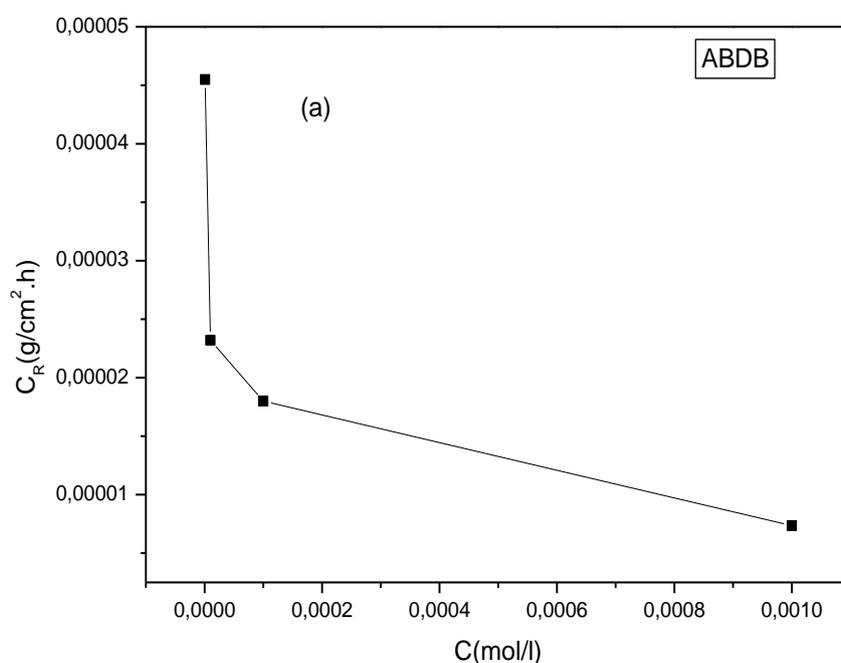
Pour déterminer l'efficacité inhibitrice du composé organique (ABDB), des mesures de perte de poids ont été effectuées dans 0,5M HCl en absence et en présence de ce composé ABDB à différentes concentrations pendant 24h d'immersion et à température ambiante. La vitesse de corrosion (C_R) et l'efficacité inhibitrice (η) sont calculées par les formules citées dans le chapitre II :

Les résultats de l'effet de la concentration de l'inhibiteur étudié ABDB sur la perte de masse, la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice sont regroupés dans le (tableau III.1) et montrés dans la (figure III.1).

Tableau III.1 : Les paramètres de corrosion obtenus par gravimétrie de l'acier en absence et en présence de l'inhibiteur étudiés à différentes concentrations à 298K après 24 h d'immersion dans la solution corrosive 0.5M HCl.

C (mol/l)	W ₁ (g)	W ₂ (g)	ΔW(g)	C _R (g/cm ² .h)	η(%)	θ
0	2.1	2.0910	0.009	5.7×10 ⁻⁵	—	—
10⁻³	2.0578	2.0566	0.0012	7.35×10⁻⁶	87.11	0.8711
10 ⁻⁴	1.8858	1.8827	0.0031	1.8×10 ⁻⁵	68.42	0.6842
10 ⁻⁵	2.0074	2.0036	0.0038	2.32×10 ⁻⁵	59.3	0.593
10 ⁻⁶	2.2256	2.2184	0.0072	4.55×10 ⁻⁵	20.17	0.2017

Le tableau III.1 et la figure III.1 montre que la vitesse de corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur étudié dans le milieu corrosif. Tandis que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de ces derniers, et atteint 87% à 10⁻³M qui s'avère donc la concentration optimale pour une inhibition efficace. Ce comportement est lié à la formation d'une couche protectrice des molécules inhibitrices adsorbées sur la surface de l'acier, ce qui bloque l'attaque de l'acide chlorhydrique en protégeant ainsi la surface de l'acier contre la corrosion.



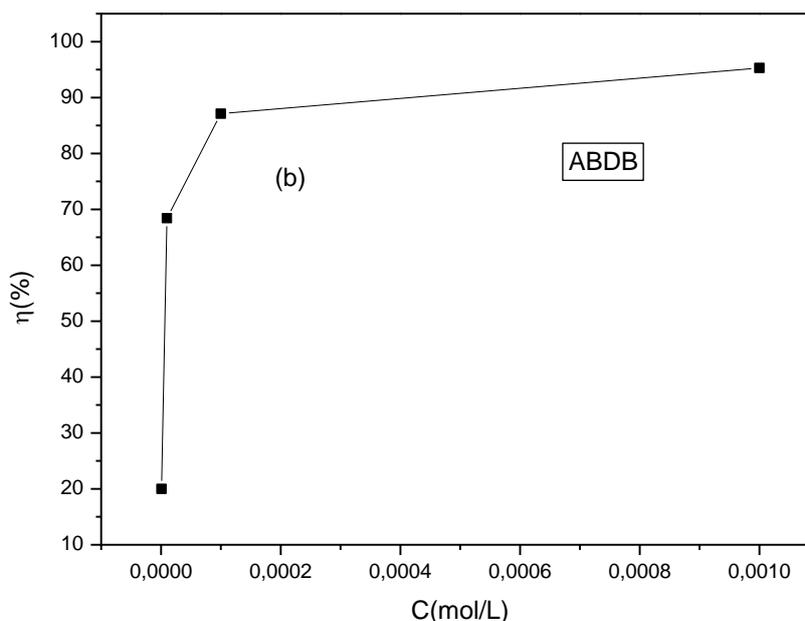


Figure III. 1 : Variation de la vitesse de corrosion (a) et l'efficacité (b) en fonction de la concentration de l'inhibiteur étudié dans le milieu agressif 0.5M HCl.

III.2.1.2 : L'effet du temps d'immersion :

L'influence de la durée d'immersion sur la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice, est nécessaire pour déterminer la stabilité des inhibiteurs de corrosion organiques. Le processus d'adsorption dynamique de l'inhibiteur a été étudié par la méthode gravimétrie. La variation de perte de masse de l'acier en fonction du temps d'immersion dans 0.5M HCl en l'absence et en présence à différentes concentrations d'inhibiteur à 25°C est présentée par la figure III.2.

La figure III.2 montre que l'addition de l'inhibiteur diminue la perte de masse et ralentit son évolution avec le temps d'immersion. On remarque qu'en présence de cet inhibiteur la perte de masse est réduite à des valeurs beaucoup plus faibles. Par exemple, pendant les 24h et les 100h, la perte de masse diminue de 0,009 mg/cm² pour 0,5M de HCl à 0.0012mg/cm² en présence de la concentration optimale 10⁻³M d'inhibiteur et de 0.028mg/cm² pour 0.5M HCl à 0.010 mg/cm² en présence de la même concentration respectivement. On peut conclure que l'adsorption du dérivé de phosphonate à la surface de l'acier est stable et que la couche est fondante pour assurer une bonne protection contre les dommages causés par la corrosion du l'acier dans 0,5M HCl même à des lents temps d'immersion.

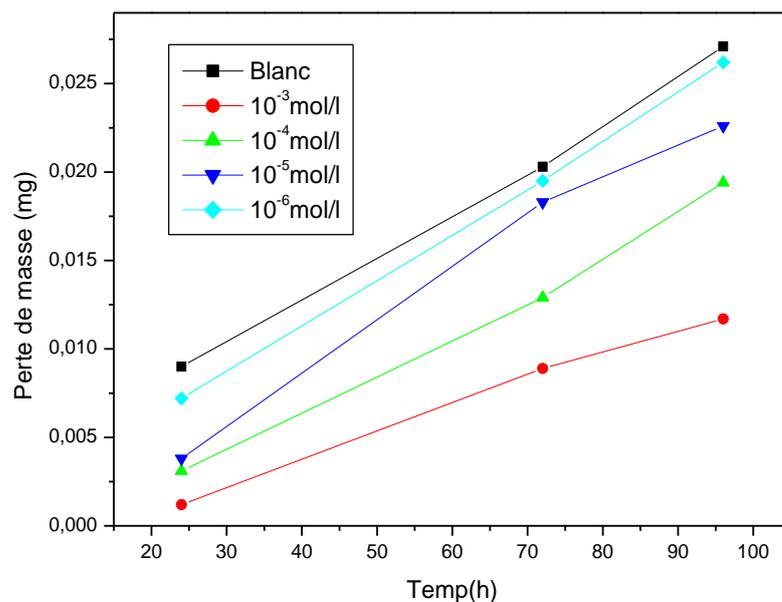


Figure III.2 : la variation de perte de masse en fonction du temps d'immersion dans 0.5M HCl à différentes concentrations d'inhibiteur à 25°C.

III.2.2 : Etude électrochimique :

III.2.2.1 : Suivi du potentiel de corrosion au cours du temps :

La figure III.3 présente l'évolution de potentiel de corrosion pendant les 45 premières minutes d'immersion relatif à une électrode d'acier (2.3cm^2) plongée dans le milieu HCl à différentes concentrations (10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} et 10^{-6} M) en fonction de temps. L'évolution du potentiel pour l'essai réalisé sans inhibiteur caractérise la corrosion de l'échantillon avec la formation des produits de corrosion.

La stabilisation du potentiel libre à une valeur $-365,4$ mV/ECS est atteinte après 30 minutes d'immersion. En présence de l'inhibiteur, on observe un glissement de l'OCP vers des valeurs plus négatives avec l'augmentation de la concentration de ce composé figure III.3 ceux-ci peut être attribué à l'influence de dérivé de phosphonate sur le processus cathodique dû à l'adsorption de la molécule organique sur les sites de corrosion actifs à la surface métallique.

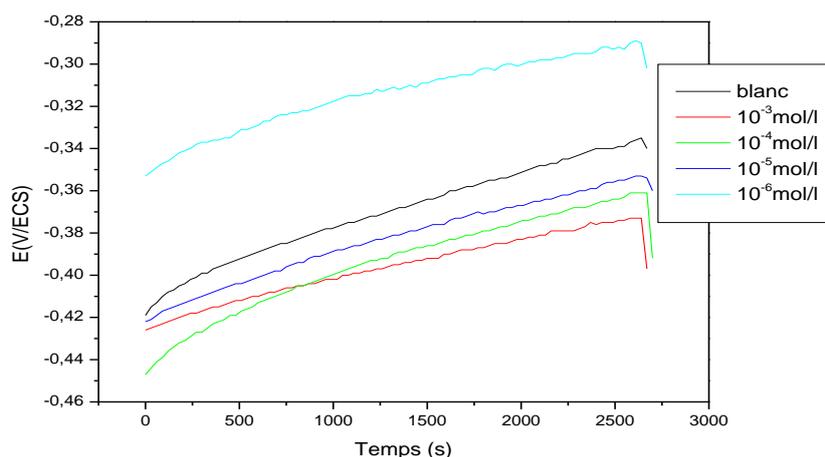


Figure III.3 : Courbe de chronopotentiométrie de l'acier immergé dans une solution de 0.5M HCl en absence et en présence de différentes concentrations en inhibiteur à température ambiante.

III.2.2.2 : courbe de polarisation (I-E):

Les courbes de polarisation anodiques et cathodiques pour l'acier dans une solution 0.5M HCl à différentes concentrations de l'inhibiteur (10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} et 10^{-6} M) sont présentées dans la figure III.4. On remarque que la présence de l'inhibiteur provoque une diminution remarquable de la densité de courant de corrosion. Ce dernier a un effet sur le taux d'évolution de l'hydrogène et les réactions de dissolution anodique, par conséquent, l'ABDB agit comme inhibiteur mixte à caractère anodique.

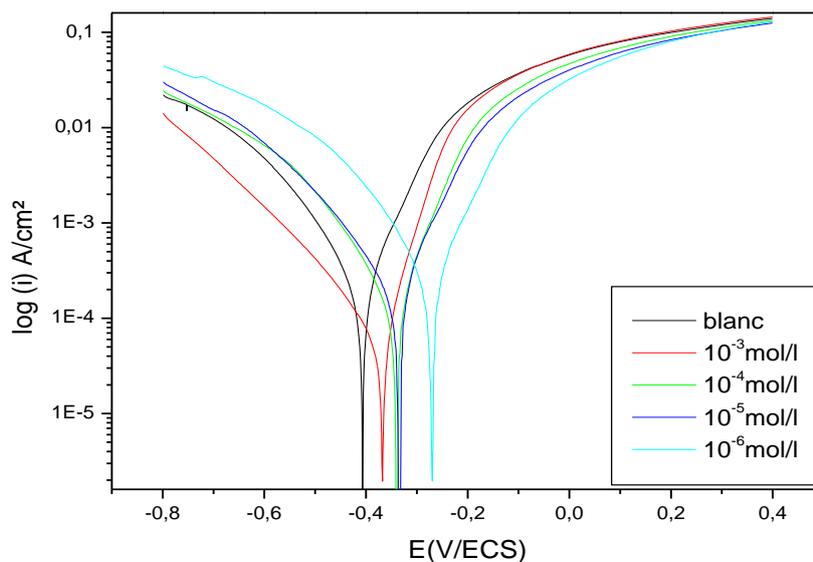


Figure III.4 : Courbe de polarisation de l'acier dans 0.5M HCl sans et avec addition de différentes concentrations de l'inhibiteur à température ambiante.

Les valeurs de densité de courant de corrosion (i_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel cathodique et anodique (β_c et β_a), l'efficacité d'inhibition $\eta(\%)$ et le taux de recouvrement (θ) pour différentes concentrations de l'inhibiteur en milieu 0.5M HCl sont rassemblées dans le tableau III.2.

Tableau III.2 : Paramètres électrochimique de la corrosion de l'acier dans 0.5M HCl sans et avec addition de différentes concentrations d'ABDB à température ambiante.

[ABDB] (mol/l)	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} (mA/cm ²)	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	η (%)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
0	-407	0.7140	136.4	-230	—	204.09
10^{-3}	-368	0.1018	69.9	-189	85.74	473.75
10^{-4}	-344	0.2699	94.2	-175	62.20	328.66
10^{-5}	-333	0.3375	115.2	-199	52.72	352.41
10^{-6}	-270	0.5303	125.8	-195	25.72	290.64

Aux termes de ces résultats, les remarques suivantes peuvent être exprimées :

- La légère modification des branches cathodiques, en présence de l'inhibiteur (10^{-4} à 10^{-6} M), montre que la réaction de réduction des protons à la surface de l'acier n'est pas modifiée par l'addition de l'inhibiteur et qu'elle se fait selon un mécanisme d'activation pure. Par contre à une concentration de 10^{-3} M d'inhibiteur, les densités de courant cathodique diminuent.
- Dans le domaine anodique, l'addition d'inhibiteur se traduit par une diminution des densités du courant anodique. Ce résultat montre que l'addition de l'inhibiteur réduit la dissolution anodique de l'acier et retarde l'évolution de la décharge des ions H^+ [1].
- L'ajout de l'inhibiteur fait varier les valeurs de la pente cathodique β_c . Ce résultat suggère que le mécanisme de réduction du proton H^+ n'est pratiquement pas affecté par l'addition de l'inhibiteur [2].
- Les valeurs des pentes anodiques β_a diminuent avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur ceci montre que la dissolution de l'acier est réduite par l'ajout l'inhibiteur.
- Les valeurs de la résistance de polarisation (R_p) obtenues ont augmenté dans le milieu inhibé par rapport à un milieu sans inhibiteur et par conséquent le taux de corrosion diminue à des concentrations différentes d'inhibiteurs.

Pour mieux voir l'effet de l'inhibiteur, nous avons superposé les deux courbes à blanc et 10^{-3}M d'inhibiteur figure III.5. A partir de cette courbe nous pouvons conclure que l'inhibiteur retarde à la fois la dissolution anodique de l'acier et la réduction de l'hydrogène. On peut dire que l'ABDB est un inhibiteur mixte. La densité de courant (i_{corr}) est de l'ordre de 0.714 mA/cm^2 à blanc et atteint une valeur minimale de 0.101 mA/cm^2 avec une efficacité de 85% pour 10^{-3}M de l'inhibiteur. Le déplacement du potentiel de corrosion vers les valeurs moins négatives peut être dû à l'adsorption du composé sur la surface de l'acier avant d'agir par simple blocage de ses sites actifs [3].

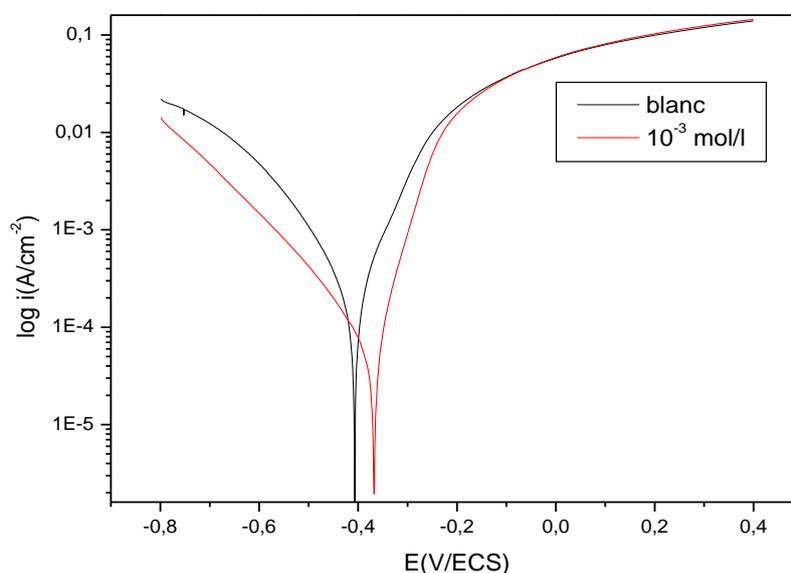


Figure III.5 : Courbes I-E de l'acier en absence et en présence de concentration optimale en inhibiteur dans 0.5M HCl à 25C° .

Cette technique électrochimique stationnaire reste toutefois insuffisante pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes. Utilisation des techniques transitoire devient alors indispensable.

III.2.3 : La spectroscopie d'impédance électrochimique :

Afin d'approfondir notre étude, nous avons fait appel à la méthode des impédances électrochimiques. Les mesures sont effectuées en mode potentiostatique, avec un signal sinusoïdal d'amplitude de 10 mV sur un domaine de fréquence allant de 100 KHz à 0.01Hz .

La figure III.6 présente le tracé de nyquist de l'acier immergé dans une solution d'HCl 0.5M en absence et en présence de différente concentration d'inhibiteur. On remarque que le diamètre du diagramme de nyquist augmente avec addition d'inhibiteur, ce qui suggère que la corrosion de l'acier dans 0.5M HCl est principalement contrôlée par un processus de transfert de charge [4].

On observe aussi clairement sur la figure III.6 que les diagrammes de nyquist de toutes les concentrations testées présentent des formes de demi-cercle similaire. Ce qui signifie qu'il n'y pas de changement important dans le mécanisme de corrosion due à l'addition de l'inhibiteur [5]. D'autre part les diagrammes ne sont pas des demi-cercles parfaits, a cause de la dispersion en fréquence qui peut être attribuée à une hétérogénéité de surface qui engendre une distribution de fréquence. Cette hétérogénéité due à la rugosité de la surface et de la composition chimique de l'acier [6].

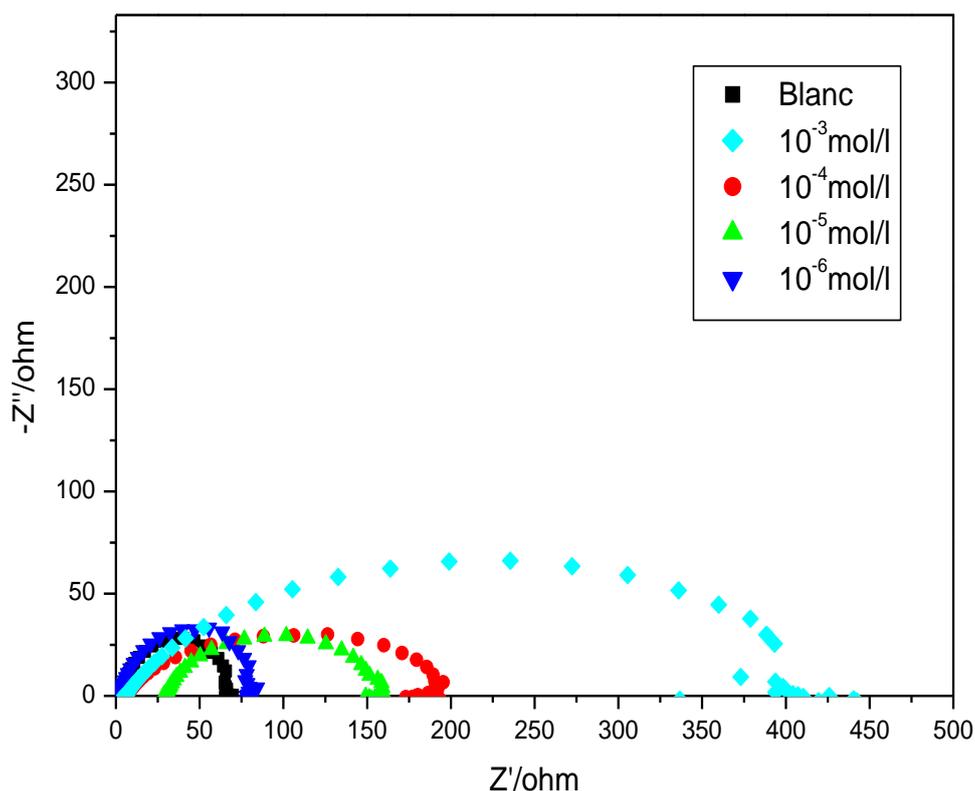


Figure III.6 : Diagrammes de Nyquist de l'acier dans 0.5M HCl en absence et en présence de différentes concentrations d'inhibiteur à 25 C°.

Les paramètres cinétiques déduits de ce diagramme sont regroupés dans le **tableau III.3**.

Tableau III.3: Paramètres d'impédance électrochimique de l'acier immergé dans 0.5 M HCl sans et avec différentes concentrations de l'inhibiteur à 25C°.

[ABDB] (mol/l)	R_{tc} ($\Omega.cm^2$)	f_{max} (Hz)	C_{dc} ($\mu F.cm^{-2}$)	η (%)
0	66.82	28.42	2.261	/
10^{-3}	426.62	66.41	0.967	84.33
10^{-4}	192.20	30.54	2.104	65.23
10^{-5}	153.71	29.77	2.158	56.52
10^{-6}	86.37	33.97	1.891	22.63

D'après les paramètres obtenus nous remarquons que :

- ❖ Les valeurs de R_{tc} et de l'efficacité inhibitrice $\eta(\%)$ deviennent plus importantes à une concentration de 10^{-3} M. La résistance de transfert de charge passe de $66.82 \Omega.cm^2$ pour l'acide seul à $426.62 \Omega.cm^2$ pour 10^{-3} M en ABDB ce qui traduit une efficacité de 84%.
- ❖ On constate aussi que l'addition de l'inhibiteur diminue la valeur de la capacité de la double couche C_{dl} . Cette diminution peut être attribuée à l'adsorption des molécules inhibitrices à la surface de l'acier formant une couche protectrice [7].
- ❖ La double couche formée à l'interface électrode-solution est considérée comme un condensateur électrique, dont la capacité diminue en raison du déplacement des molécules d'eau présent dans l'électrolyte en faveur des molécules inhibitrices adsorbées à la surface de l'acier, formant une couche protectrice qui diminue le nombre de sites actifs nécessaire à la corrosion [8].
- ❖ Les mesures d'impédance confirment les résultats obtenus par polarisation potentiodynamiques.

III.2.4 : Isothermes d'adsorption :

Les lois de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur peuvent souvent être représentées par des isothermes comme : Langmuir, Temkin et Frumkin.

Pour tracer une isotherme, le taux de recouvrement θ relatif à chaque concentration de l'inhibiteur doit donc être préalablement connu. Ainsi, la vitesse apparente de corrosion de l'acier inhibé est proportionnelle au rapport de la partie de la surface couverte θ .

Les valeurs ainsi obtenues du taux de recouvrement de la surface métallique θ tableau III.3 ont été utilisées pour déterminer l'isotherme correspondante au processus d'adsorption (Fig. III.7. 8. 9. 10).

✓ Langmuir :

Le modèle de Langmuir suppose qu'il existe à la surface un nombre fixe de sites. Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, comme on néglige les interactions entre particules adsorbées, l'énergie d'adsorption est constante. La vitesse d'adsorption (V_{ads}) est proportionnelle à la concentration en inhibiteur C_{inh} et à la fraction de sites d'adsorption non occupée ($1-\theta$), sachant que θ représente la fraction de sites occupés par l'inhibiteur ($0 < \theta < 1$).

$$V_{ads} = K_{ads}(1 - \theta)C_{inh} \quad (III. 1)$$

Inversement, la vitesse de désorption est proportionnelle à la fraction de sites occupés par le gaz adsorbé.

$$V_{des} = K_{des}\theta \quad (III. 2)$$

A l'équilibre, les deux vitesses sont égales.

$$V_{ads}(1 - \theta)C_{inh} = K_{des} \theta \quad (III. 3)$$

Ce qui nous donne l'équation de l'isotherme de Langmuir suivante

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = \frac{K_{ads}}{K_{des}} C_{inh} = b C_{inh} \quad (\text{III. 4})$$

La fraction de sites occupés θ , aussi appelée taux de recouvrement de la surface est donnée par la formule :

$$\theta = \frac{b C_{inh}}{1 + C_{inh}} \quad (\text{III. 5})$$

Dans cette équation, b désigne le coefficient d'adsorption.

✓ **Temkin :**

Dans le modèle de Temkin, l'énergie libre d'adsorption de l'adsorbat est une fonction linéaire du taux de recouvrement θ et les constantes de vitesse chimiques sont fonction de θ . Il y a attraction ou répulsion entre les espèces adsorbées à la surface. L'équation de l'isotherme de Temkin est :

$$b C_{inh} = \frac{\exp(a\theta)}{1 - \exp[-a(1 - \theta)]} \quad (\text{III. 6})$$

Où a est une constante d'interaction entre particules adsorbées, b désigne le coefficient d'adsorption et C_{inh} est la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

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

D'autres modèles d'isothermes d'adsorption tels que celui de Frumkin ou Freundlich permettent quant à eux de tenir compte des interactions (attraction ou répulsion) entre les molécules adsorbées à la surface. Dans ce cas, la variation du taux de recouvrement de la surface du métal est reliée à la concentration de l'inhibiteur par les relations [9, 10] :

$$\log(\theta) = \log K + n \log C \text{ (Freundlich)} \quad (\text{III.7})$$

$$\log \frac{\theta}{(1-\theta)C} = \log K - \log C \text{ (EL - Alwado)} \quad (\text{III.8})$$

Pour parvenir, les différentes isothermes citées ci-dessus ont été testées.

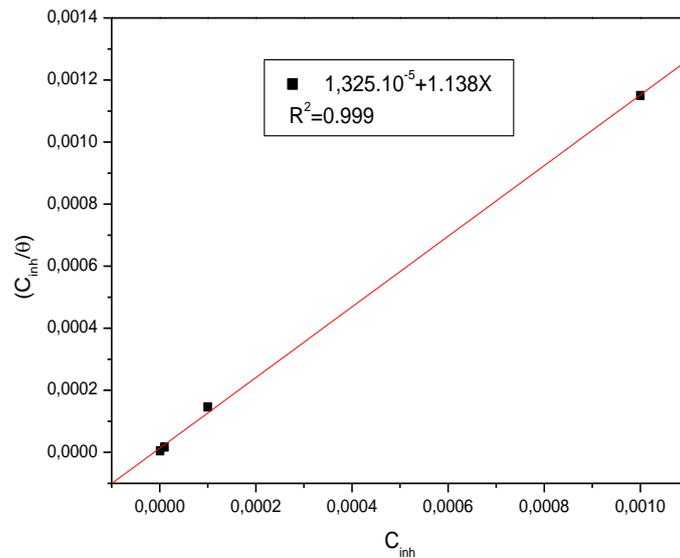


Figure III.7 : Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans HCl 0.5M en présence de l'ABDB à différentes concentrations à 25°C.

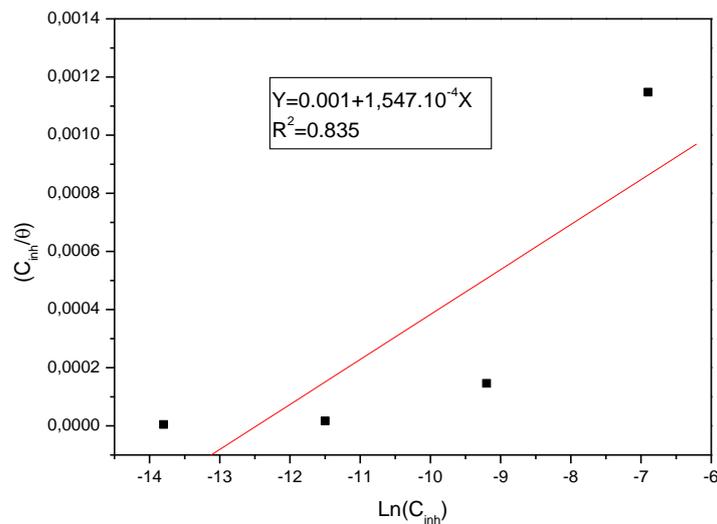


Figure III.8 : Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier dans HCl 0.5M en présence de l'ABDB à différentes concentrations à 25°C.

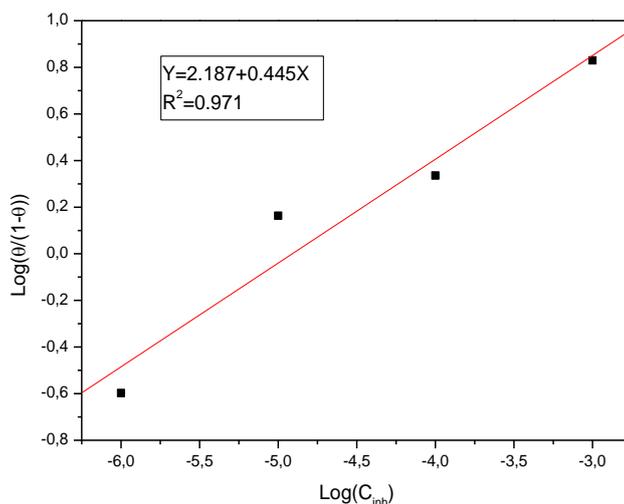


Figure III.9 : Isotherme d'adsorption de El-Alwado de l'acier dans HCl 0.5M en présence de l'ABDB à différentes concentrations à 25°C.

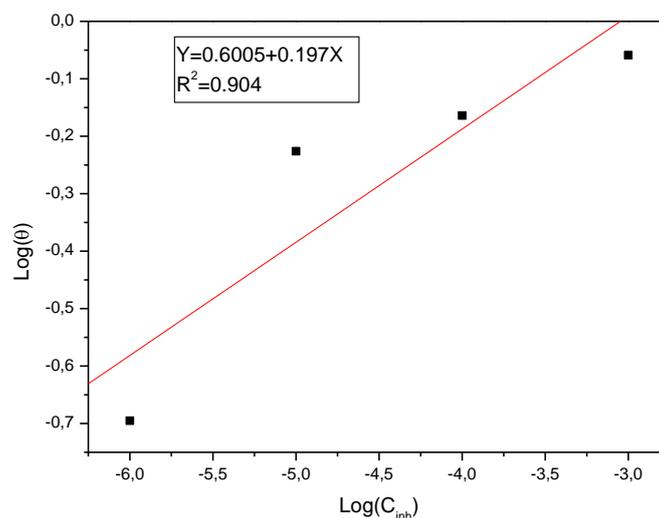


Figure III.10 : Isotherme d'adsorptions Freundlich respectivement, de l'acier dans HCl 0.5M en présence de l'ABDB à différentes concentrations à 25 °C.

D'après les courbes des isothermes d'adsorptions (Fig. III.7.8.9.10), le modèle retenu est celui qui correspond au modèle de Langumir. Toute fois en analysant les équations des droites expérimentales obtenues, nous remarquons que les pentes sont légèrement différentes de l'unité. Pour le modèle de Langumir $R^2=0.999$, ce résultat met en évidence la formation de plusieurs molécules des phosphonates sur la surface du métal (pente inférieure à l'unité) et montre que l'inhibiteur occupe plusieurs sites actifs (pente supérieure à l'unité). Ainsi les paramètres thermodynamiques ont été calculés à partir du modèle de Langumir [11].

La valeur de la constante d'équilibre (K_{ads}) a été calculée. K_{ads} est liée à l'énergie libre standard d'adsorption ΔG_{ads}° par l'équation suivante :

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = -2.303 RT \log(55.5 K_{ads}) \quad \text{(III.9)}$$

La valeur 55.5 est la concentration de l'eau en solution (mol l^{-1}). Les valeurs de K_{ads} et l'énergie libre ΔG_{ads}° , calculées à partir de l'isotherme de Langmuir sont respectivement égales à $7,50 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1}$ et -37.76 kJ/mol . La valeur négative de ΔG_{ads}° indiquent la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique.

III.3 : Etude de la corrosion de l'acier dans une solution d'acide chlorhydrique à différent température (Effet de la température) :

III.3.1 : Etude gravimétrique :

Afin d'étudier l'effet de la température, des expériences de perte de poids ont été réalisées pendant 24 heures d'immersion dans la plage de température de 298-328K en absence et en présence de la concentration optimale en inhibiteur (10^{-3}M). Les taux de corrosion ont été calculés à différentes températures et sont indiqués dans le tableau III.4. La variation des efficacités d'inhibition avec la température est montrée dans la figure III.11. Il est observé que les efficacités d'inhibition diminuent légèrement avec l'augmentation de la température. Elles sont de 87% et 71% pour les températures 298 et 318 K respectivement. On peut conclure que cette molécule peut inhiber même à des fortes températures.

Tableau III.4 : Effet de température sur la perte de masse et l'efficacité inhibitrice après 24h d'immersion en absence et en présence de 10^{-3} M d'ABDB.

T (K)	[Inhibiteur] (M)	W₁ (g)	W₂ (g)	ΔW (g)	C_R (g/cm²h)	η (%)
298	0	2.1	2.0910	0.009	5.7×10^{-5}	–
	10^{-3}	2.0578	2.0566	0.0012	7.35×10^{-6}	87.11
308	0	2.1593	2.1310	0.0283	1.79×10^{-4}	–
	10^{-3}	2.2480	2.2405	0.0075	4.35×10^{-5}	75.6
318	0	2.2591	2.1202	0.1389	8.80×10^{-4}	–
	10^{-3}	1.8488	1.8044	0.0444	2.58×10^{-4}	70.68
328	0	2.0911	2.0584	0.0327	2.07×10^{-4}	–
	10^{-3}	2.2114	2.1995	0.0119	6.91×10^{-5}	66.62

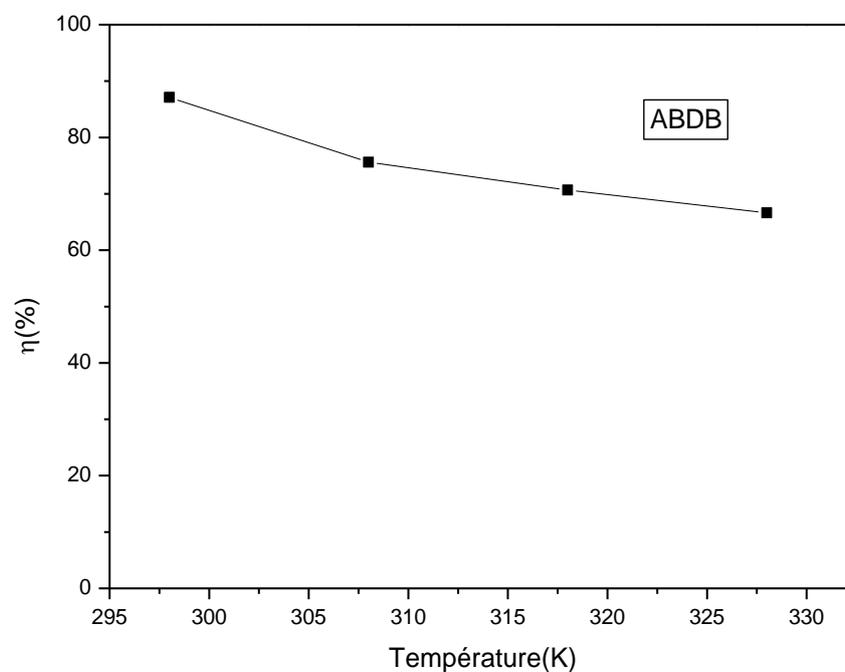


Figure III. 11 : Variation de l'efficacité d'inhibition avec la température.

III.3.2 : Etude potentiodynamique :

Du fait que la température est l'un des facteurs susceptibles de modifier le comportement des matériaux dans un milieu corrosif, nous avons mené une étude potentiodynamique de l'acier dans une solution de 0.5M HCl en absence et en présence d'inhibiteur étudié à une concentration optimale de 10^{-3} M à différentes températures comprises entre 25 et 55 °C (Fig. III. 12).

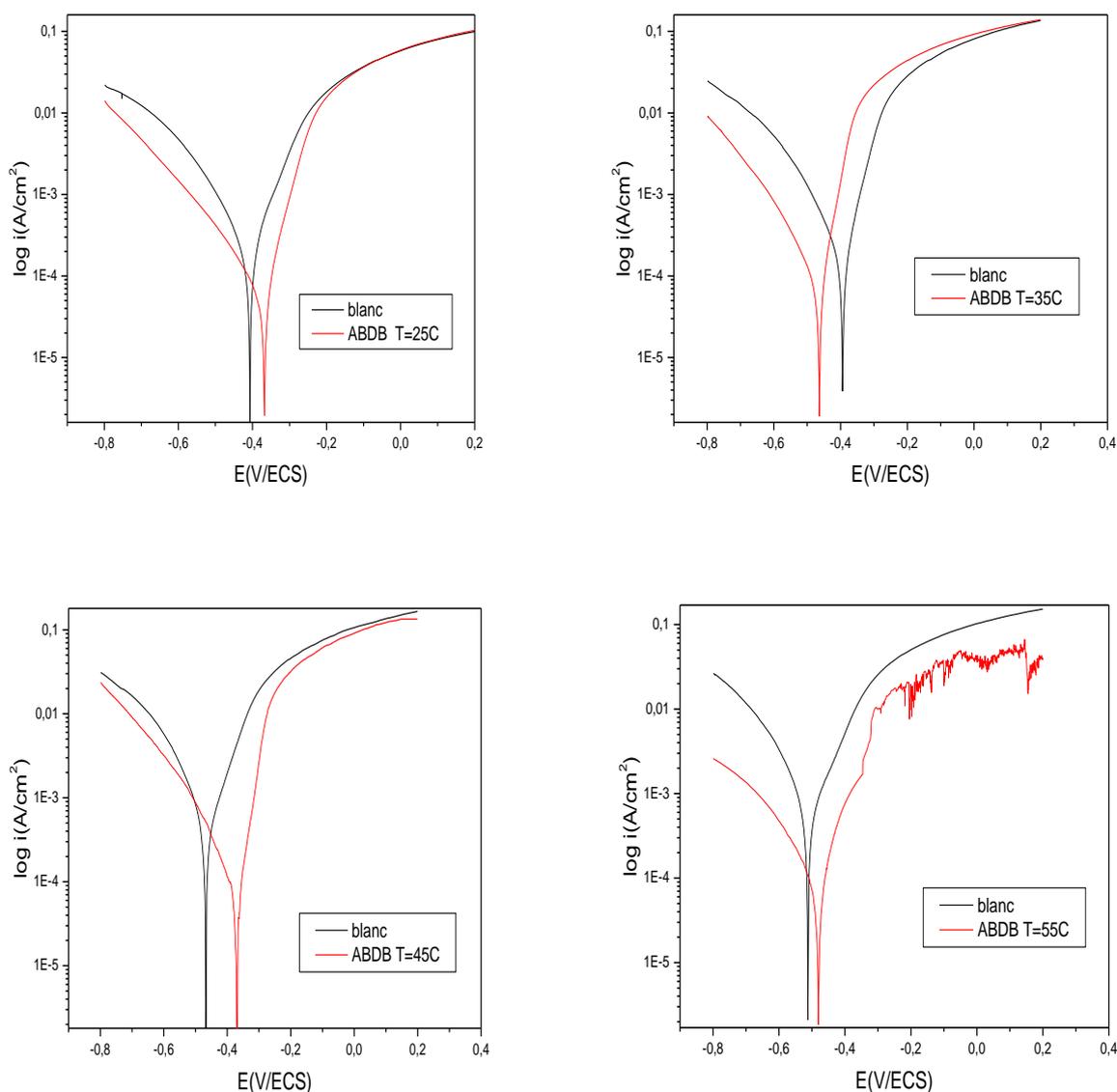


Figure III.12 : Courbes de polarisation de l'acier dans 0,5M HCl en absence et en présence de la concentration optimale en inhibiteur à différentes températures.

D'après ces courbes, nous constatons que :

- L'augmentation de la température a une légère influence sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en présence de 10^{-3}M de (ABDB).
- Les densités de courant augmentent légèrement avec l'accroissement de la température de 25 à 55°C. les branches cathodiques et anodiques de l'acier seul et en présence de l'inhibiteur sont pratiquement bien séparées, indiquant la réduction de l'hydrogène et la dissolution de l'acier même dans tout le domaine de température étudié.
- Le potentiel de corrosion est peut modifier par l'accroissement de la température de 25 à 55°C.

Les valeurs des densités du courant de corrosion (i_{corr}), potentiels de corrosion (E_{corr}) et les efficacités inhibitrices sont données dans le tableau III.5.

Tableau III.5 : Influence de la température sur les paramètres électrochimiques du l'acier en milieu HCl 0.5 M. En absence et en présence de la concentration optimale en inhibiteur 10^{-3}M à différentes températures.

T (°C)	à blanc		10^{-3}M d'ABDB		$\eta(\%)$
	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} (mA/cm ²)	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} (mA/cm ²)	
25	-407	0.7140	-368	0.1018	85.74
35	-393	0.7753	-461	0.1749	77.43
45	-468	0.7959	-370	0.2421	69.58
55	-516	0.8314	-477	0.2854	65.67

D'une manière générale, on peut dire que les valeurs de i_{corr} augmentent légèrement avec la température, en présence d'inhibiteur dans la solution (tableau III.5). L'efficacité inhibitrice quasi constante dans la plage de température étudiée peut être considérée comme un léger changement dans la nature du mode d'adsorption, la chimisorption de l'inhibiteur est dominant dans la plage de température étudiée, tandis qu'avec l'augmentation de la température, elle est accompagnée d'une physisorption.

III.3.3 : Mesures des impédances électrochimiques :

Pour confirmer l'effet de la température sur le pouvoir d'inhibition de la corrosion de l'acier, d'autres mesures spectroscopiques d'impédances électrochimiques de l'acier dans 0,5 M HCl en absence et en présence de la concentration optimale en inhibiteur (10^{-3} M) ont été effectués dans la plage de température comprise entre 25°C et 55 °C. La figure III.13 présente les diagrammes de Nyquist obtenus :

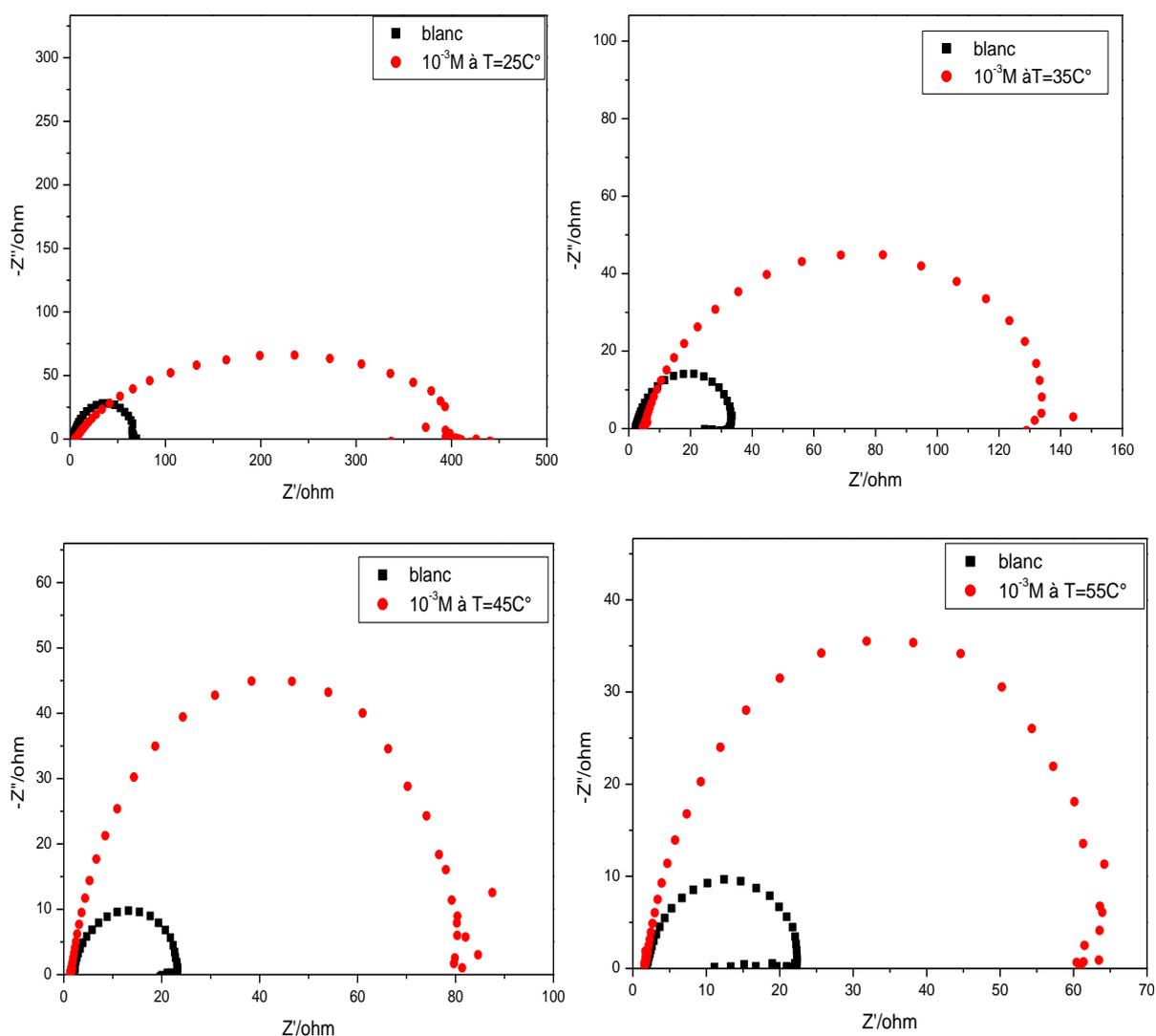


Figure III.13 : Diagrammes de Nyquist de la corrosion de l'acier dans 0,5M HCl en absence et en présence de la concentration optimale en inhibiteur à différentes températures.

Les valeurs de l'efficacité inhibitrice et la capacité de la double couche en absence et en présence de la concentration optimale en inhibiteur sont présentées dans le tableau III.6. Nous constatons sur les tracés de Nyquist que les diagrammes d'impédance affichent une seule boucle capacitive dont le diamètre diminue légèrement avec l'augmentation de la température ce qui traduit une faible variation de l'efficacité inhibitrice (Fig. III.14). On peut dire que cet inhibiteur résiste à des fortes températures.

Tableau III.6 : 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 à différentes températures.

Température (°C)	[Inhibiteur] (M)	R_{tc} ($\Omega.cm^2$)	F_{max} (Hz)	C_{dl} ($\mu F/cm^2$)	η_{EIS} (%)
25	0	66.82	28.42	2.261	–
	10^{-3}	426.62	66.41	0.967	84.33
35	0	32.22	14.44	4.306	–
	10^{-3}	133.94	45.63	1.362	75.94
45	0	23.30	10.15	5.933	–
	10^{-3}	82.14	45.22	1.331	71.63
55	0	22.52	9.80	5.958	–
	10^{-3}	65.21	35.84	1.629	65.46

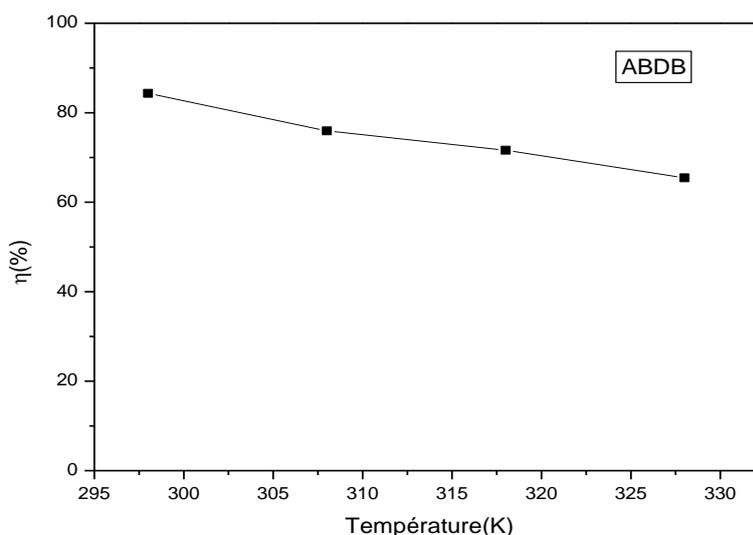


Figure III. 14 : Variation de l'efficacité d'inhibition de la concentration optimale en inhibiteur avec la température.

III.3.4 : Propriétés thermodynamiques de l'adsorption de l'ABDB :

L'inhibition de la corrosion des métaux par les composés organiques est expliquée par leur adsorption (physique, chimique ou mixte) qui dépend de plusieurs facteurs, parmi lesquels nous pouvons citer : la charge du métal, sa nature, la structure chimique du produit organique et du type d'électrolyte.

Au cours de cette étude, différentes isothermes comprenant Langmuir. Framkin et Temkin ont été testées afin de trouver l'isotherme adéquate. Par la suite le modèle retenu est celle de langmuir qui donne une ligne droite avec un coefficient de corrélations proche de 1 sur le graphe $C/\theta = f(C)$. Le tracé de l'isotherme de Langmuir de l'adsorption de l'inhibiteur sur l'acier dans 0,5M HCl en présence la concentration optimale en inhibiteur à différentes températures est représentée sur la figure III.15. On remarque que même à des fortes températures le type d'adsorption ne change pas.

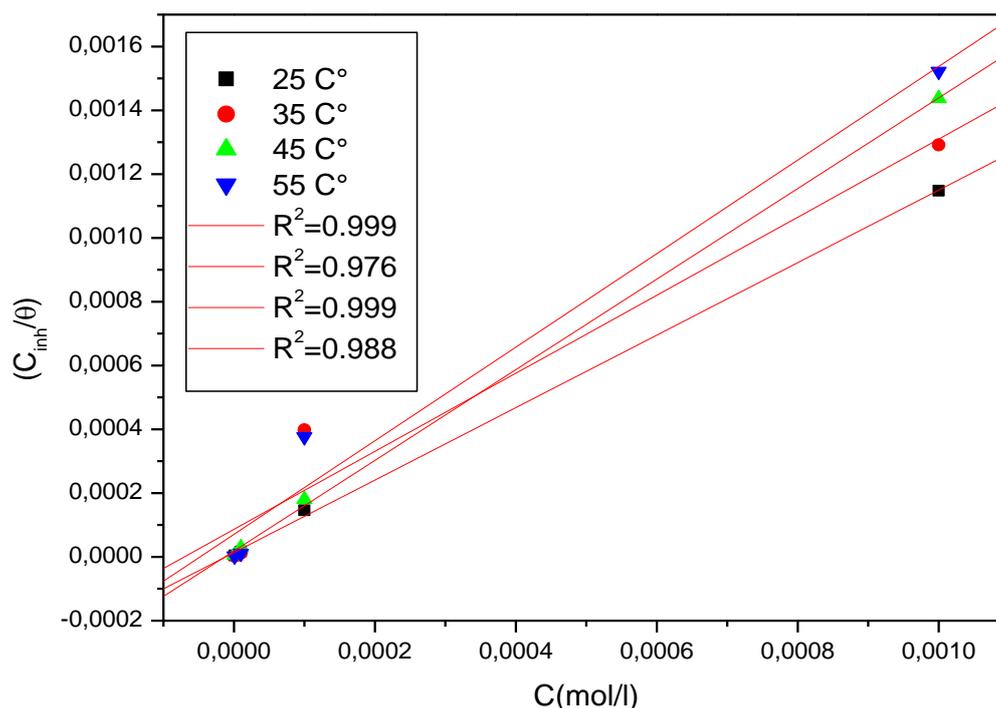


Figure III.15 : Les isothermes d'adsorption de Langmuir de l'ABDB dans HCl 0.5M correspondantes à différentes températures.

Tableau III.7 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de l'ABDB dans HCl 0.5M sur la surface de l'acier à différentes températures.

T (K)	K_{ads} (L.mol⁻¹)10⁴	ΔG° (KJ/mol)
298	7.50	-37.76
308	1.16	-34.25
318	5.43	-39.44
328	1.41	-37.01

On constate que les valeurs de la constante d'adsorption K déterminées, sont très importantes ($7,50 \cdot 10^4$). Ce qui indique une importante interaction entre la double couche électrique et les molécules organiques adsorbées à la surface de l'acier. Ce comportement est signe d'une meilleure inhibition et de la formation d'un film chimisorbé à la surface du métal [12].

Nous constatons cependant que les valeurs de ΔG_{ads} de l'ordre de $-37,01$ kJ/mol à différentes température, proche -40 kJ/mol laissent croire à un mécanisme d'adsorption basé sur la chimisorption [12]. Généralement, les valeurs de ΔG_{ads} voisines -20 KJ/mol ou supérieures sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé (adsorption physique). Alors que celles proches de -40 kJ/mol ou inférieures impliquent un transfert de charge entre les molécules organiques et la surface métallique (chimisorption). De plus ces valeurs sont négatives indiquant la spontanéité de l'adsorption.

III.3.5 : Calcul des paramètres d'activation thermodynamique :

Les phénomènes d'adsorption peuvent être expliqués en utilisant les paramètres thermodynamiques. Deux principaux types d'interaction décrivent souvent l'adsorption des inhibiteurs organiques sur la surface des métaux à savoir : l'adsorption physique et l'adsorption chimique. Il a été suggéré [13] que les molécules physisorbées se joignent à la partie cathodique et retardent la dissolution du métal en inhibant la réaction cathodique alors que celles chimisorbées protègent les zones anodiques et réduisent la réactivité du métal.

Les classements des inhibiteurs reposent sur la comparaison des énergies d'activation obtenue en leurs présence (E_a^i) ou non E_a [14].

- les inhibiteurs pour lesquels $E_a^i > E_a$, qui s'adsorbent sur le substrat par des liaisons de nature électrostatiques (liaisons faibles). Ce type de liaison est sensible à la température et ne permet pas de lutter efficacement contre la corrosion quand la température augmente.
- les inhibiteurs pour lesquels $E_a^i < E_a$ quant à eux, engendrent une augmentation du pouvoir protecteur avec la température. Les molécules de l'inhibiteur s'adsorbent à la surface métallique par liaisons fortes (chimisorption). Gomma [15] rappelle que les inhibiteurs de cette catégorie sont les plus efficaces. Putilova et coll [16] considèrent que l'augmentation du pouvoir protecteur avec l'augmentation de la température est due au changement de la nature de l'adsorption. Ainsi à des faibles températures, l'inhibiteur est adsorbé physiquement tandis que la chimisorption est favorisée à haute température.
- les inhibiteurs pour lesquels $E_a^i = E_a$. Cette catégorie ne présente pas d'évolution du pouvoir protecteur avec la température ; très peu de composés appartiennent à cette dernière catégorie.

En général, la température a un effet important sur les phénomènes de corrosion : la vitesse de corrosion augmente lorsque la température d'essai augmente, et cette augmentation de température induit, de fait, des changements sur l'action des inhibiteurs [16]. Pour élucider les propriétés inhibitrices du composé, le modèle cinétique est employé. Nous pouvons donc calculer les énergies d'activation à partir de l'équation d'Arrhenius suivante [17-18] :

$$C_R = A \exp(-E_a/RT) \quad \text{(III.10)}$$

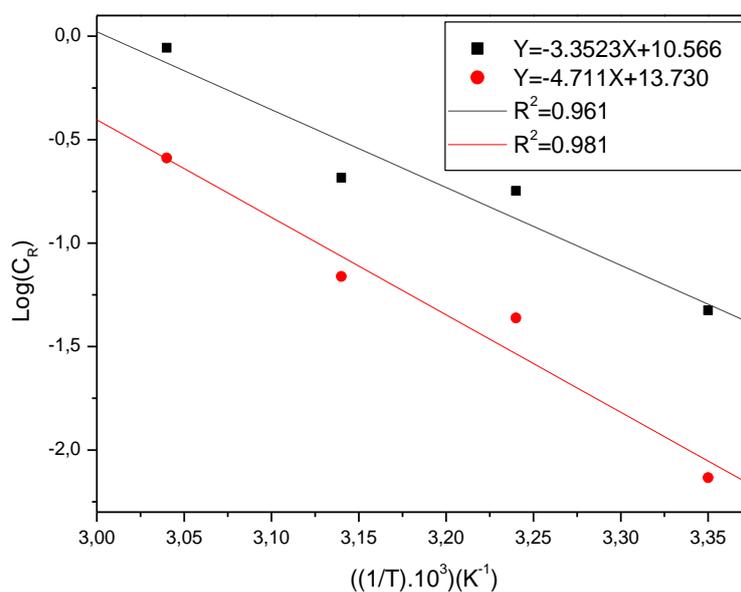
Où :

C_R : Vitesse de corrosion, A: Constante de fréquence, E_a : Énergie d'activation, T : Température absolue en Kelvin et R: Constante des gaz parfaits.

Le tracé de $\log C_R$ en fonction de $1/T$ (tracé d'Arrhenius) est une ligne droite [Figure III.16] de la pente $-E_a/2.303R$. Les énergies d'activation en absence et en présence d'inhibiteur à $10^{-3}M$ à différentes températures ont été calculées et données dans le Tableau III.8.

Tableau III.8 : Valeurs des énergies d'activation en absence et en présence de la concentration optimale en inhibiteur 10^{-3}M à différentes températures.

[ABDB] (mol/l)	$1/T \cdot 10^3$	Log (C_R) (mg/cm ² .h)	Y=Bx+A	E _a (KJ/mol)
0	3.35	-1.2441	B= -3.523	67.41
	3.24	-0.7471		
	3.14	-0.6840		
	3.04	-0.0558		
10^{-3}	3.35	-2.1337	B= -4.711	90.21
	3.24	-1.3615		
	3.14	-1.1608		
	3.04	-0.5883		



Figures III.16 : Variation de Log(C_R) en fonction de $1/T$ pour la solution de HCl à 0.5 M Sans et avec inhibiteur ABDB à 10^{-3}M .

L'inspection des données du tableau III.8 montre que l'énergie d'activation est supérieure en présence de l'inhibiteur que à blanc ce qui indique une augmentation de la barrière énergétique dans ces conditions. Cette augmentation de E_a suggère que la vitesse de

formation et d'adsorption du film inhibiteur est supérieure à sa destruction et la dissolution de l'acier n'a pas lieu à la surface du métal. Cette augmentation indique une forte interaction chimique entre les molécules d'ABDB et la surface de l'acier (chimisorption) [19, 20].

Les deux autres paramètres thermodynamiques à savoir ΔH^* (enthalpie d'activation) et ΔS^* (entropie d'activation) ont été également calculés en utilisant l'équation III.11 [21].

$$C_R = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H}{RT}\right) \quad (\text{III. 11})$$

Où h est la constante de Plank, N est le nombre d'Avogadro, ΔS^* ($J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$) est l'entropie d'activation et ΔH^* ($kJ \cdot mol^{-1}$) est l'enthalpie d'activation.

Le tracé du $\log C_R/T$ en fonction de $1/T$ (Figure III.17) est une droite de pente égale à $(\Delta H^* \times 2,303R)$ et l'ordonnée à l'origine égale à $[\log(R/Nh) N + (\Delta S^*/2,303R)]$. Les valeurs de ΔH^* et ΔS^* ont été calculées et données dans le Tableau III.9.

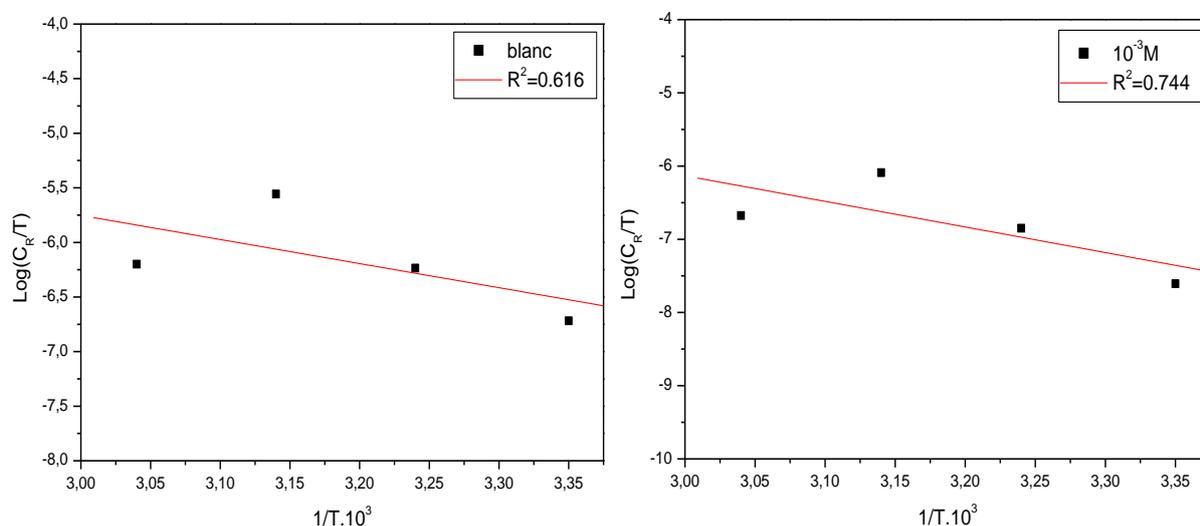


Figure III.17 : Variation de $\text{Log}(C_R/T)$ en fonction de $1/T$ pour la solution HCl à 0.5M sans et avec inhibiteur ABDB à $10^{-3}M$.

Tableau III.9 : Paramètres d'activation pour la dissolution de l'acier dans 0.5 M HCl en l'absence et en présence de la concentration optimale de l'inhibiteur ABDB.

1/T.10 ³	Log (C _{R/T})		ΔH* (kJ. mol ⁻¹)		ΔS* (J. K ⁻¹ mol ⁻¹)	
	Blanc	10 ⁻³ mol/l	Blanc	10 ⁻³ mol/l	Blanc	10 ⁻³ mol/l
3.35	-6.718	-7.607	42.25	66.97	-180.94	-114.94
3.24	-6.235	-6.850				
3.14	-5.557	-6.090				
3.04	-6.199	-6.676				

L'étude du tableau III.9 révèle que la valeur de ΔH* de la dissolution de l'acier dans 0.5 M HCl en présence de l'inhibiteur (ABDB) à concentration optimale 10⁻³M est plus élevée (66.97 kJ mol⁻¹) que celle en absence de l'inhibiteur (42,25 kJ mol⁻¹) ceci indique une diminution de la dissolution du métal. Les valeurs importantes et positives de ΔH* montrent que la dissolution de l'acier est un processus endothermique [22-24].

Les valeurs élevées et négative de ΔS* indique qu'il y'a diminution de désordres lors de la transformation des réactifs en complexe Fe-molécule active dans la solution [22-24].

III.4 : Effet de la concentration du milieu agressif en présence de l'inhibiteur :

Afin de voir l'effet de l'inhibiteur dans la corrosion de l'acier dans différents milieux agressif, nous avons étudié la variation de l'efficacité inhibitrice par la méthode chimique de perte de poids réalisée dans une gamme de concentration en milieu agressif allant de 0,5 à 2M en absence et en présence d'inhibiteur à 10⁻³M et à température ambiante. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure III.18 et le tableau III.10.

La diminution de l'efficacité inhibitrice de 87% à 42 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 10⁻³M peut inhiber l'acier dans des milieux à des fortes concentrations agressives de HCl.

Tableau III.10 : Les paramètres de corrosion obtenus par gravimétrie de l'acier dans une solution à différentes concentrations d'HCl en présence de 10^{-3} M de l'inhibiteur à 25°C.

[HCl] + 10^{-3} ABDB (M)	W ₁ (g)	W ₂ (g)	ΔW	C _R (g/cm ² h)	η (%)
0.5	2.0578	2.0566	0.0012	7.35×10^{-6}	87.11
1	2.4336	2.4320	0.0016	8.98×10^{-6}	52.98
1.5	2.2977	2.2945	0.0032	1.921×10^{-5}	49.34
2	2.2541	2.2507	0.0034	2.114×10^{-5}	42.34

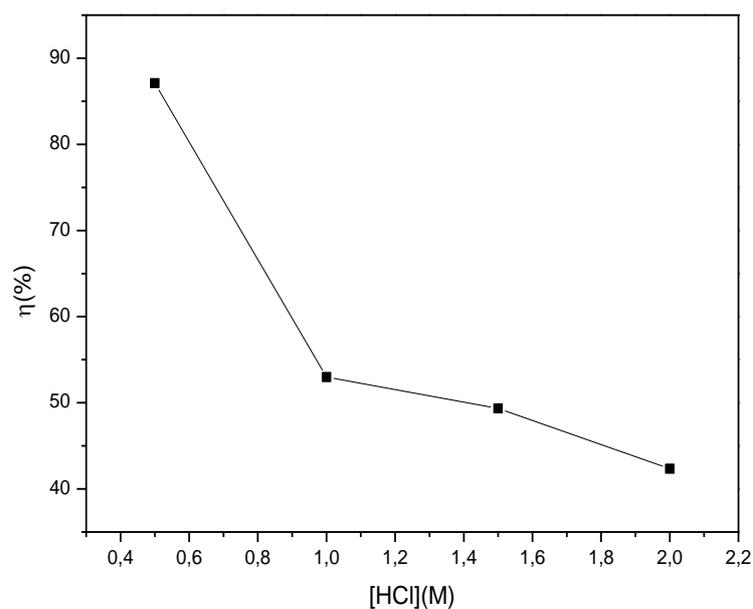


Figure III.18 : Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de milieu agressive (HCl) à température ambiante.

Références bibliographique :

[1]: I. Ichochou, « Étude électrochimique de l'inhibition classique ou par des monocouches auto-assemblées d'un dérivé de la thiourée, vis-à-vis de la corrosion en milieu acide de l'acier au carbone XC38 », Mémoire de magister, Université Abou Bekr Belkaid, 2011.

[2]: N. Pujol, « Etude du mécanisme d'action du monofluorophosphate de sodium comme inhibiteur de la corrosion des armatures métalliques dans le béton », thèse de doctorat, Université de Paris, 2004.

[3]: M. Faustin, « Etude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M », thèse de doctorat, Université des Antilles et de la Guyane, 2013.

[4]: KW. Tan, MJ.A Kassim. Corros sci 53 (2011) 569.

[5]: N. Iajber, M. Lebrini, F. Bentiss, NE. Chihib, S. El Hajaji, C. Jama. Mater Chem phys 119 (2010) 3300.

[6]: F. Bentiss, M. Lebrini, M. Lagrenée, Corros Sci 7 (2005) 21.

[7]: M. Faustin; Etude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M, thèse de doctorat, Université des Antilles et de la Guyane, 2013.

[8]: E. Luminița, « Comportement à la corrosion des alliages d'aluminium utilisés dans l'industrie automobile pour la fabrication de radiateur de chauffage », thèse de doctorat, Université de PITESTI-Roumanie, 2005.

[9]: D. Landolt, « Corrosion et Chimie de Surface des Métaux », Traité des matériaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1993.

[10]: N. Sheejav et Subhashini S, Chemical Science Transactions, 2014.

[11]: R.F.V. Villamil, I.P. Corio, J. C. Rubin, S.M.L. Agostinho, *Electronal. Chem.* 472 (1999) 112.

[12]: R.F.V. Villamil, P. Corio, J.C.Rubin, S.M.L.Agostinho, *J Electroanal.Chem*, 535 (2002) 75 .

[13]: N. Hackermen, E.L. Cook, *J. Electrochem. Soc*, 97 (1950) 2.

[14]: O. Radovici, *Proc. 7 the European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Ann. Univ. Ferrara, Italy, (1990) 330.

[15]: G.K. Gomma. *Mater. Chem. Phys*, 52 (1998) 1379.

[16]: L.N. Putilova, S.A. Balezin, V.P. Barranik , *Metal. Corros. Inhibitors*, Pergamon Press, New-York, (1960) 19.

[17]: M. A. Quraishi, et S. Khan, *Ind. J. Chem. Tech.* 12 (2005) 576.

[18]: M. G. A. Khedr, et M. S. Lashien, *Corros. Sci.* 33 (1992) 137.

[19]: A. Popova, E. Socolova, S. Raicheva, M. Christov, *Corros. Sci.* 45 (2003) 33.

[20]: A.S. Algaber, E.M. EL-Nemna, M.M. Saleh, *Mater. Chem. Phys.* 86 (2004) 26.

[21]: X. Li. Deng, H. Fu, et G. Mu, *Corros. Sci.* 50 (2008) 2635.

[22]: N. Sait ; « Etude physico-chimique des composés inhibiteurs de la corrosion du cuivre en milieu acide » ; Thèse de doctorat ; Université A.Mira-Bejaia(2021).

[23]: S. Saker, N. Aliouane, H. Hmache, S. Chafaa, G. Bouet, G. Bouet, *Ionics* 21.2079 (2015).

[24]: N. Sait, N. Aliouane, N. Ait Ahmed, L. Toukal & M. Al-Noaimi(2021).

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de notre travail est d'étudier l'efficacité de l'inhibition de la corrosion de l'acier dans une solution de 0.5M HCl en présence d'une nouvelle molécule organique (ABDB). Pour réaliser cette étude nous avons utilisé la méthode de perte de masse «gravimétrie » et les méthodes électrochimiques « stationnaire et transitoire ».

Les principaux résultats de cette étude auxquels nous avons abouti peuvent être résumés comme suit :

- ❖ L'étude gravimétrique montre que l'addition de composé étudié provoque une nette diminution de la vitesse de corrosion. La présence de (ABDB) présente une meilleure efficacité inhibitrice de 87% à 10^{-3} M.
- ❖ La méthode électrochimique stationnaire révèle que dans le domaine anodique et cathodique, l'addition d'inhibiteur se traduit par une diminution des densités du courant ceci montre une réduction de la dissolution anodique de l'acier et retarde l'évolution de la décharge des ions H^+ .
- ❖ La méthode électrochimique transitoire montre que l'addition de l'inhibiteur diminue la valeur de la capacité double couche C_{dc} et augmente celle de la résistance de transfert de charge. La diminution du C_{dc} peut être attribuée à l'adsorption des molécules de l'inhibiteur à la surface de l'acier formant une couche protectrice.
- ❖ L'adsorption de l'ABDB a été modélisée et suit l'isotherme de Langmuir.
- ❖ La valeur négative de ΔG_{ads}° indiquent la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique.
- ❖ L'étude de l'effet de la température sur l'évolution de l'efficacité inhibitrice de la molécule a été faite dans l'intervalle 25 à 55°C. Le pouvoir inhibiteur de cette molécule est quasi constant avec l'accroissement de la température.
- ❖ l'énergie d'activation est faible comparé à celle en présence de l'inhibiteur ce qui indique une augmentation de la barrière énergétique dans ces conditions. Cette augmentation de E_a suggère que la vitesse de formation et d'adsorption du film inhibiteur est supérieure à sa destruction et la dissolution de l'acier n'a pas lieu à la surface du métal.

Sur la base des résultats obtenus on peut dire que cette molécule à base de phosphonate est un bon inhibiteur de la corrosion de l'acier dans le milieu 0.5M HCl.