



Mémoire de Master

Présenté par :

- FENGAL Dahia
- ZEMMIT Kahina

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Spécialité: Chimie analyse.

Thème :

**Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone en milieu
 H_2SO_4 0,5M par l'acide éthylène tétraphosphonate, effet de l'ajout de
 $CuSO_4$**

Soutenu le 26/06/2016:

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
Pr. MAKHLOUFI Houa	Génie des Procédés	Président
Dr. AIT AHMED Nadia	Chimie	Examineur
Dr. ALIOUANE Nabila	Génie des Procédés	Encadreur
M ^{elle} KAMLI Djamila	Doctorante	Co-Encadreur

2015-2016

Remerciements

*Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au Laboratoire
d'Electrochimie, Corrosion et de Valorisation Energetique (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
promoteurs Dr. M^{me} ALIOUANE N. et M^{lle} KAMLI J. pour leurs
conseils, leur disponibilité et la confiance qu'ils nous ont accordés.*

*Nos remerciements les membres du jury Pr. M^{me} MAKHLOUFI
H. et Dr. M^{me} 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, ainsi à tous ceux qui
nous ont aidés de près ou de loin à accomplir ce travail.*



Merci à tous

Dédicace

Je dédie ce travail à :

Mes chers parents grâce à qui je suis arrivée à ce stade, que Dieu les protège et me les préserve.

Mes frères MASSINISSA et MASSINA, mes sœurs TINHINANE ET NISSA.

A toute la grande famille Fengal.

A tous mes amis sans exception

A tous mes nouveaux amis du laboratoire de l'électrochimie .

A toute la promotion Master II analyse chimique 2016.

A tous ce qui m'ont aidée de près ou de loin dans la réalisation de ce travail.

DAHIA

Dédicace

Je dédie ce travail à :

Mes chers parents grâce à qui je suis arrivée à ce stade, que Dieu les protège et me les préserve.

Mes frères BILAL Et OUSSAMA, ma Sœur KAMILIA.

A toute la grande famille ZEMMIT.

A tous mes amis sans exception

*(MANEL ,SIHEM ,ASSIA ,MIASSA ,LILIA,
FIEZA, YOUNESS)*

A tous mes nouveaux amis du laboratoire de 'électrochimie.

A toute la promotion Master II analyse chimique 2016.

A tous ce qui m'ont aidée de près ou de loin dans la réalisation de ce travail.

KAHINA

Sommaire

Introduction générale:	1
CHAPITRE I Généralités sur l'inhibition de la corrosion	3
I.1 Introduction :.....	3
I.2 Généralités sur l'utilisation des inhibiteurs de corrosion :.....	4
I.2.1 Historique :.....	4
I.2.2. Définition :.....	4
I.3 Conditions d'utilisation :.....	4
I.4 Fonctions essentielles :	5
I.5 Utilisations industrielles courantes :	5
I.6 Les classes d'inhibiteurs :	6
I.7 Nature de l'inhibiteur:.....	7
I.7.1 Les inhibiteurs minéraux:	7
I.7.2 Les inhibiteurs organiques:	7
I.8 Mécanisme d'action électrochimique :	7
I.9 Inhibition en milieu acide :	8
I.9.1 Type d'Adsorption :.....	9
I.9.1.1 Adsorption physique :.....	9
I.9.1.2 La chimisorption :	9
I.9.2 Inhibition de la corrosion par des phosphonates :.....	10
I.9.2.1 Le rôle des phosphonates :.....	10
I.9.2.2 Utilisation des phosphonates comme inhibiteurs de corrosion :.....	11
I.9.3 Effet de synergie :	12
Chapitre II Méthodes et Conditions Expérimentales	15
II.1 Matériau, milieu d'étude et inhibiteur :	15
II.1.1 Matériau:.....	15
II.1.2 Préparation de l'échantillon:.....	15
II.1.3 Milieu d'étude:	15
II.2 Dispositif électrochimiques :	16
II.2.1 Méthode stationnaire:	17
II.2.1.1 La chronopotentiométrie (suivi du potentiel d'abondant avec le temps) :	17
II.2.1.2 Courbes de polarisation :	18
II.2.2 Techniques transitoires :	19

II.2.2.1 La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) :	19
II.3.2.1 Principe :	19
II.3.2.2 La spectroscopie d'impédance électrochimique appliquée aux études sur les inhibiteurs de corrosion :	20
II.3.2.3 Dispositif des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique :	22
II.3 La gravimétrie:	23
II.4 Microscopie électronique à balayage (MEB) :	23
Chapitre III : Résultats et discussion.....	25
III.1 Evaluation de l'efficacité de l'inhibiteur de corrosion en fonction de sa concentration :25	
III.1.1 Mesure par la méthode potentiostatique :	25
III.1.1.1 Suivi du potentiel de corrosion au cours du temps :	25
III.1.1.2 Tracé des courbes de polarisation :	26
III.1.2 La spectroscopie d'impédance électrochimique :	29
III.1.3 L'isotherme d'adsorption :	33
III.2 Etude de l'effet de l'ajout du CuSO_4 sur l'inhibition de l'acier en milieu H_2SO_4 en présence de l'AETP :.....	35
III.2.1 Solutions d'immersion :	35
III.2.2 Suivi du potentiel d'abandon au cours du temps :.....	36
III.2.3 Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique :	37
III.2.4 Courbes de polarisation (I-E) :	41
III.3 Etude de l'effet de la température	44
III.3.1 Etude potentiodynamique :.....	44
III.3.2 Etude par spectroscopie d'impédance Electrochimique :	45
III.3.3 Calcul de l'énergie d'activation :	47
III.4 Etude gravimétrique :	48
III.5 Caractérisation de la surface par MEB et EDX :	49
Conclusion.....	53
Références Bibliographiques.....	55
Liste des figures	58
Liste des tableaux	60

Introduction générale:

Les solutions acides sont largement utilisées dans l'industrie, les principaux domaines d'application étant le décapage ou le nettoyage à l'acide et l'élimination des dépôts localisés (tartre non uniformément reparti, rouille, dépôts bactériens, etc...). D'autre part, les acides sont largement utilisés dans de nombreux procédés de synthèse industrielle. Du fait de l'agressivité de ces solutions acides, l'utilisation des inhibiteurs de corrosion est devenue indispensable pour limiter l'attaque des matériaux métalliques.

Le fer est l'élément le plus abondant dans la croûte terrestre d'où sa grande utilisation dans l'industrie sous forme d'alliage, d'acier et fonte. Du fait de sa grande solidité, ses aciers sont largement utilisés dans l'industrie maritime, du bâtiment, automobileetc. Cependant le phénomène de corrosion est un problème primordial, et la lutte contre la corrosion est l'un des plus grands défis de la communauté scientifique.

Il existe plusieurs techniques de lutte contre la corrosion; entre autre on trouve la protection cathodique, la protection anodique, le revêtement par des métaux nobles ou des peintures, et l'utilisation des inhibiteurs.

On trouve une variété d'inhibiteurs inorganiques et organiques dont l'action inhibitrice diffère de l'un à l'autre. Parmi les inhibiteurs organiques, on trouve les phosphonates et les acides phosphoniques qui sont d'un grand intérêt dans l'inhibition de la corrosion du fer, cependant leurs coûts élevés limitent leur utilisation.

Une solution qui apparaît prometteuse consiste à mélanger les phosphonates en faibles quantités avec d'autres inhibiteurs inorganiques (effet synergique) tel que le cuivre, le cérium, le zinc, le césium, le cobaltetc.

Le présent travail envisage d'étudier l'action de l'acide sulfurique sur l'acier sans et avec ajout d'inhibiteurs de corrosion. Ces substances doivent répondre à un certain nombre d'exigences: ils doivent limiter la dissolution du métal, ne pas retarder l'action de l'acide sur les impuretés, être efficaces à faibles concentrations et être les moins toxiques possible.

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

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'évaluation de l'efficacité inhibitrice d'une molécule dérivée du phosphonate de la corrosion de l'acier au carbone en milieu acide sulfurique.

Le chapitre I est consacré à une mise au point bibliographique sur l'inhibition de la corrosion.

Le chapitre II présente les techniques électrochimiques et les méthodes de caractérisation mises en œuvre ainsi que les conditions expérimentales adoptées.

Le but de ce travail est de mettre en valeur les différentes propriétés multifonctionnelles de l'acide éthylène tétraphosphonique (AETP). Les résultats expérimentaux sont regroupés dans le chapitre III :

Le chapitre III présente

- D'une part l'activité inhibitrice, de la corrosion de l'acier en milieu acide sulfurique, de l'acide éthylène tétraphosphonique (AETP). Cette étude comprend l'influence de l'inhibiteur sur les réactions électrochimiques partielles de la corrosion à l'aide de différentes techniques électrochimiques telles que les courbes de polarisation potentiostatique et la spectroscopie d'impédance électrochimique.
- D'autre part l'effet de l'ajout du sel CuSO_4 sur l'inhibition de l'acier en milieu H_2SO_4 en présence de l'AETP. Cette étude décrit l'effet de la concentration de Cu^{2+} , l'effet de la température sur l'activité inhibitrice de la corrosion de l'acier par le mélange AETP/ Cu^{2+} , en milieu acide sulfurique et la caractérisation de la surface métallique traitée par microscopie électronique à balayage (MEB).

Une conclusion générale sur l'ensemble de ce travail, viendra clore notre étude.

CHAPITRE I

CHAPITRE I Généralités sur l'inhibition de la corrosion

Ce chapitre est consacré à la synthèse bibliographique relative aux processus de la corrosion et son inhibition. Une mise au point concernant l'utilité des inhibiteurs à base de phosphonate dans la protection contre la corrosion sera également présentée.

I.1 Introduction :

La corrosion touche tous les domaines, du circuit intégré au pont en béton armé. Dans les pays industrialisés, les coûts de la corrosion représentent trois à quatre pour-cent du produit national brut [1]. Ces chiffres prennent en compte:

- Les pertes directes : remplacements des matériaux corrodés et des équipements dégradés par la corrosion,
- Les pertes indirectes : réparations, pertes de production ;
- Les mesures de protection : utilisation de matériaux plus chers résistant à la corrosion, de revêtements et de protection cathodique,
- Les mesures de prévention : surdimensionnement des structures poreuses, inspections, entretiens.

La corrosion est assimilable à un gaspillage de matières premières, et elle peut provoquer des accidents graves, y compris une pollution de l'environnement [2].

La corrosion métallique est le phénomène suivant lequel les métaux et alliages ont tendance, sous l'action de réactifs chimiques ou d'agents atmosphériques, à retourner vers leur état original d'oxyde, de sulfure, de carbonate ou de tout autre sel plus stable dans le milieu ambiant.

La corrosion d'un métal ou d'un alliage peut se développer selon différents processus qui caractérisent chacun un type de corrosion. On peut distinguer trois types de corrosions :

- Corrosion chimique,
- Corrosion bactérienne
- Corrosion électrochimique,

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).

La diminution de l'agressivité du milieu, par adjonction d'inhibiteurs, connaît, une large application industrielle, spécialement dans l'industrie de décapage et de détartrage, la stimulation des puits de pétrole et les circuits fermés. C'est un procédé facile à réaliser et souvent acceptable sur le plan du prix de revient. Cependant, des conditions d'application abusives peuvent entraîner des conséquences dangereuses.

I.2 Généralités sur l'utilisation des inhibiteurs de corrosion :

I.2.1 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 « Protecteurs ». En 1945, on comptait moins de 30 papiers traitant des inhibiteurs. Dans un article de 1948 [3], 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 [4].

I.2.2 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 [5].

I.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 [6].
- 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.4 Fonctions essentielles :

D'une manière générale un inhibiteur doit :

- Abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques 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 [7].

I.5 Utilisations industrielles courantes :

Bien que leur utilisation peut être théoriquement envisagée dans la plupart des cas de corrosion (avec, comme principales limitations, un volume trop important du milieu corrosif ou l'impossibilité éventuelle d'y incorporer des additifs), les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application :

- Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, eaux de chaudières, etc.).
- L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport. A tous les stades de cette industrie, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations.
- La protection temporaire des métaux, que ce soit pendant le décapage acide, le nettoyage des installations ou le stockage à l'atmosphère (inhibiteurs volatils, incorporation aux huiles et graisses de protection temporaire) ou pour le traitement des huiles de coupe.
- L'industrie des peintures sur métaux où les inhibiteurs sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux.

I.6 Les classes d'inhibiteurs :

Il existe plusieurs façons de classer les inhibiteurs de corrosion :

- Soit à partir de la formulation des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux),
- Soit à partir de leur mécanisme d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques 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).

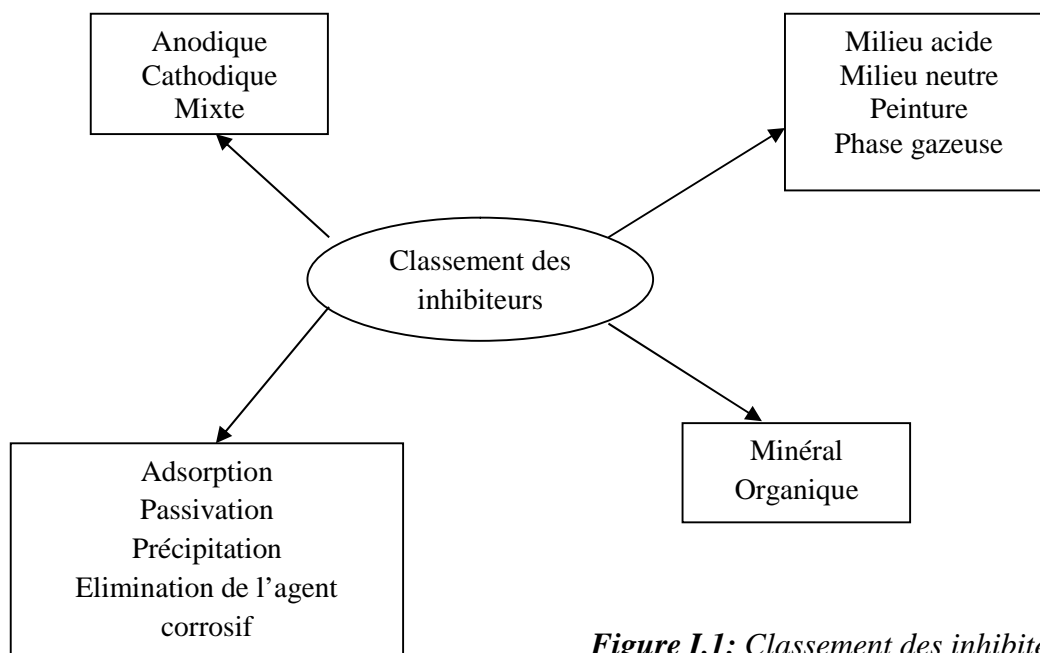


Figure I.1: Classement des inhibiteurs de la corrosion

I.7 Nature de l'inhibiteur:

I.7.1 Les inhibiteurs minéraux:

Les inhibiteurs minéraux sont utilisés le plus souvent en milieu proche de neutralité, voir en milieu alcalin, mais rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont souvent leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cation) ; Les cations inhibiteurs sont essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anion tel que l'hydroxyle OH^- . Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO_4^{n-} tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates [8,9]. Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un coté néfaste pour l'environnement.

I.7.2 Les inhibiteurs organiques:

Les inhibiteurs organiques sont généralement utilisés en milieu acide, mais ils sont de plus en plus utilisés en milieu neutre/alcalin. Ce sont généralement des sous-produits issus de l'industrie pétrolière. Ils comportent une partie non polaire, hydrophobe, constituée d'une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels: amine ($-\text{NH}_2$), hydroxyle ($-\text{OH}$), mercaptan ($-\text{SH}$), phosphonate ($-\text{PO}_3\text{H}_2$), sulfonâtes ($-\text{SO}_3\text{H}$), carboxyle ($-\text{COOH}$) et leurs dérivés (les groupes fonctionnels usuels, permettant de se fixer sur la surface du métal) [10].

I.8 Mécanisme 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 en fonction du système de corrosion (métal+solution) en présence duquel il se trouvera. Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimiques, on peut distinguer les inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes la figure I.2) L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimique 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 aère ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide).

Les inhibiteurs anodiques doivent être utilisés avec précautionne effet, si le film protecteur est altère par une rayure ou par une dissolution, ou si la quantité d'inhibiteur est insuffisante pour restaurer le film, la partie exposés se corrode en pique profonde.

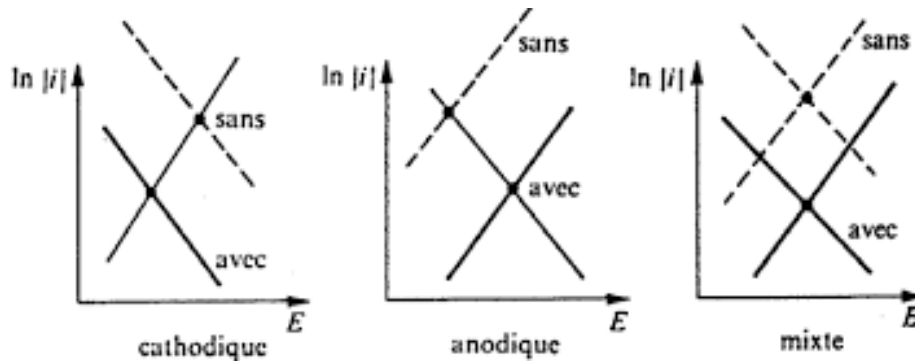
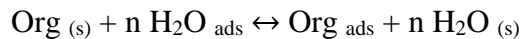


Figure I.2 : Diagrammes d'évans montrant le déplacement du potentiel de corrosion du à la présence d'un inhibiteur cathodique, anodique et mixte.

I.9 Inhibition en milieu acide :

Dans les milieux acides, les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés 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.

Dans les solutions aqueuses, en raison de leur caractère polaire, les molécules d'eau s'adsorbent à la surface du métal. Les inhibiteurs organiques doivent donc déplacer les molécules d'eau adsorbées. D'après Bockris [11], l'adsorption d'une substance organique à la surface du métal peut être décrite par la réaction suivante:



où n est le nombre de molécules d'eau déplacées à partir de la surface pour chaque molécule organique adsorbée. Le nombre n est indépendant du recouvrement et de la charge du métal, mais dépend de l'aire géométrique de la molécule organique par rapport à celle de l'eau. L'adsorption de la molécule organique se produit parce que l'énergie d'interaction entre la surface du métal et celle de la molécule organique est plus grande que l'énergie d'interaction entre le métal et les molécules d'eau.

L'inhibition de la corrosion au moyen des composés organiques résulte généralement de leur adsorption à la surface du métal. Le phénomène peut être mis en évidence par:

- L'étude des isothermes d'adsorption,
- L'examen de la surface au moyen de techniques spécifiques : la microscopie électronique à balayage et la spectroscopie des photo-électrons.

La connaissance des facteurs qui influencent le phénomène d'adsorption des inhibiteurs est indispensable pour mieux comprendre le mécanisme d'inhibition de ces substances.

I.9.1 Type d'Adsorption :

L'adsorption des composés organiques peut être décrite par deux principaux types d'interaction à savoir l'adsorption physique et la chimisorption. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature et la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte [12].

I.9.1.1 Adsorption physique :

L'adsorption physique résulte d'interaction électrostatique entre les ions ou les dipôles des molécules (en général organiques) et la surface du métal électriquement chargée. La charge du métal est définie par la position du potentiel de corrosion de ce métal par rapport à son potentiel de charge nulle E_0 .

Lorsque le potentiel de corrosion de ce métal à une valeur inférieure à E_0 , l'adsorption des cations est favorisée. Les anions sont adsorbés aisément quand le potentiel de corrosion du métal se trouve dans le domaine positif par rapport à E_0 [13].

I.9.1.2 La chimisorption :

La chimisorption est le plus important type d'interaction entre l'inhibiteur et le métal. Dans ce cas, les espèces adsorbées entrent en contact direct avec la surface métallique. Il est en général admis, que le processus d'adsorption chimique met en jeu un transfert ou un partage d'électrons entre les molécules d'inhibiteur et les orbitales (d) vacantes de la surface du métal. Dans le cas d'un inhibiteur organique, le transfert d'électrons se fait par l'intermédiaire des orbitales ayant des électrons faiblement liés. Cette situation peut se produire avec des molécules ayant des liaisons multiples ou des noyaux aromatiques possédant des électrons. Le transfert est, par ailleurs, favorisé par la présence d'hétéroatomes avec des paires libres d'électrons.

I.9.2 Inhibition de la corrosion par des phosphonates :

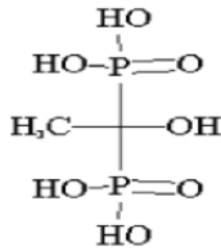
I.9.2.1 Le rôle des phosphonates :

Les phosphonates sont des molécules caractérisées par la présence du groupe CPO_3H_2 . En raison de leurs propriétés utiles incluant la bonne solubilité et la stabilité dans les milieux aqueux, ils sont fréquemment ajoutés aux produits de nettoyage pour servir de séquestrants efficaces de métaux, ainsi qu'une large application dans le traitement des eaux usées.

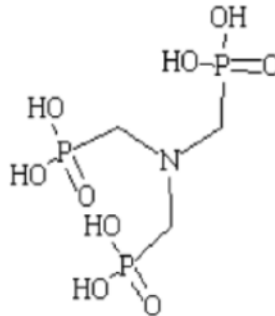
Les phosphonates sont aussi utilisés comme inhibiteur de la corrosion et dans le rafraîchissement industriel des processus d'eau bouillante.

Dans les détergents, quatre types de phosphonates sont utilisés à savoir :

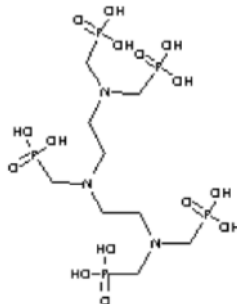
- HEDP (l'acide 1-hydroxyethylene-1,1-diphosphonique),



- ATMP (l'acide aminotriméthylène- phosphonique),



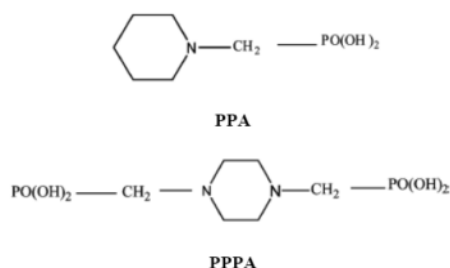
- EDTMP (l'acide ethylenediaminetetra(méthylène)phosphonique))



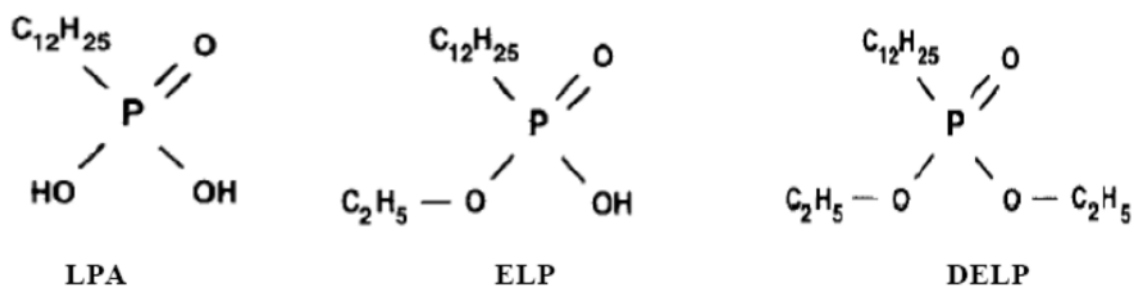
Le volume total de productions des phosphonate a été évalué au début des années 1990 à 11 000 tonnes/année en Europe. En raison de leurs propriétés écologiques, les phosphonates sont considérés comme des produits non- nuisibles à l'environnement [14].

I.9.2.2 Utilisation des phosphonates comme inhibiteurs de corrosion :

Amar et al. [15] ont étudié l'influence du piperidin- 1- yl- phosphonic acid (PPA) et du (4- phosphono-piperazin-1-yl) phosphonic acid (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.

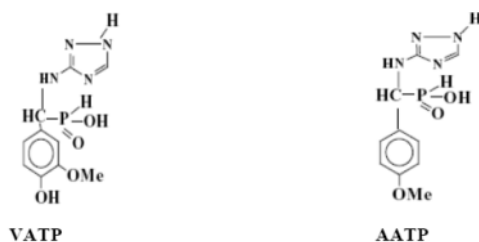


Pebere et al. [16] ont étudié quelques composés phosphoniques (laurylphosphonic acid (LPA), ethyllaurylphosphonate (ELP) et diethylaurylphosphonate (DELP) comme inhibiteurs de corrosion pour l'acier au carbone en milieu NaCl 0,1M. De ces trois composés, il s'est avéré que seul l'ELP présente des propriétés inhibitrices de la corrosion.

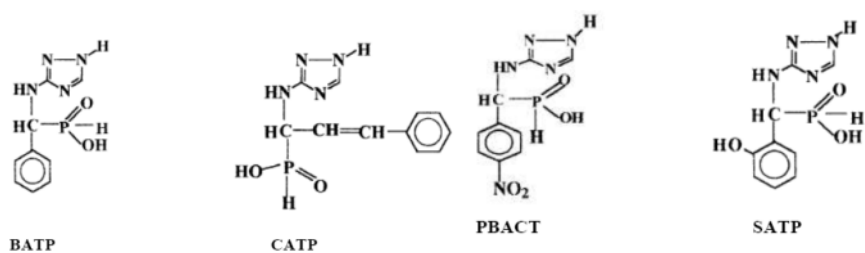


Ramesh et al. [17] ont étudié l'effet de nouvelle génération de triazoles substitués (3-vanilidene amino 1,2,4-triazole phosphonate (VATP), 3-anisalidene amino 1,2,4 triazole phosphonate (AATP) sur la corrosion du cuivre en milieu neutre en utilisant des méthodes

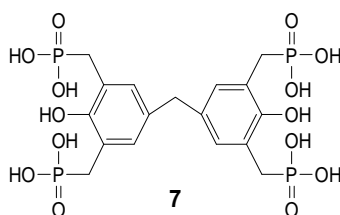
électrochimiques. Ils ont remarqué qu'en présence de ces deux triazoles, la dissolution du cuivre est négligeable, suite à la formation d'un film protecteur.



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 [18].



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-phenylène) 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 [19].



I.9.3 Effet de synergie :

L'inhibition de la corrosion peut être améliorée par la présence de plusieurs inhibiteurs dans le milieu corrosif. Ce phénomène, appelé effet de synergie, a été étudié par plusieurs auteurs tels que Putilova [20], Hackerman [21-26], Conway [27], Kolotyркиn [28], Schmidt [29], Rajendran [30] Umoren [31-32], Asefi [33], Li [34].

Rajendran et al. [35] ont étudié l'effet de synergie du polyacrylamide (PAA), phenyl phosphonate (PPA) et de Zn^{2+} sur la corrosion de l'acier doux dans un milieu neutre contenant 60 ppm de Cl^- . Ils ont démontré, via des techniques d'analyse de surface, que la combinaison de l'un des deux composés (PAA ou PPA) avec Zn^{2+} permet une amélioration du film formé (complexe Fe^{2+} -PAA ou Fe^{2+} -PPA) à la surface du métal. Dans les mêmes conditions, d'autres composés contenant des phosphonates (carboxymethyl phosphonic acid (CMPA) et 2- carboxyethyl phosphonic acid (2-CEPA)) ont été étudiés. La présence de Zn^{2+} contribue positivement à l'amélioration de la stabilité des complexes (Fe^{2+} -CMPA, Fe^{2+} -CEPA) formés à la surface de l'acier [36].

Demadis et al. [37] ont montré que la combinaison de l'aminotriméthylphosphonate et de Zn^{2+} produit une bonne inhibition de la corrosion de l'acier au carbone, cette action inhibitrice est influencée par le pH du milieu d'étude.

Peu de travaux concernant l'effet des ions Cu^{2+} dans l'inhibition de la corrosion de l'acier dans le milieu acide. Sha Cheng et al ont étudié l'effet du, Carboxyméthylchitosan (CMCT), Cu^{2+} , et le mélange CMCT+ Cu^{2+} dans l'inhibition de la corrosion de l'acier dans HCl par les différentes méthodes électrochimique. Ils ont trouvé que le mélange à 20 mg L^{-1} CMCT+ $10^{-4} \text{ M } Cu^{2+}$ présente un taux d'inhibition très élevé [38]. Quand à M.A. Migahed et al ont étudié la synergie entre Cu^{2+} et 1,2-éthane bis (N,N-diméthylhexadécylammonium bromure) dans l'inhibition de la corrosion. Les résultats obtenus montrent que le mélange inhibe mieux que les produits séparément [39].

D'après cette synthèse bibliographique, l'exploitation de l'inhibition de la corrosion par utilisation des phosphonates en milieu acide reste modeste.

Dans ce sens, nous nous proposons de faire une étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone en milieu acide (H_2SO_4) par l'utilisation d'un composé organique dérivé d'acide

tétraphosphonique nouvellement synthétisé, l'acide {Ethylenebis [(2-hydroxy-5, 1,-phenylène) bisméthylène]} tétraphosphonique (AETP) vis-à-vis des cations Cu^{2+} . Cette étude consiste à évaluer le pouvoir inhibiteur de la molécule et son complexe par différentes méthodes: gravimétrie, courbe intensité-potentiel, et spectroscopie d'impédance électrochimique.

Afin de mettre en évidence le film protecteur formé à la surface du métal en présence de l'inhibiteur, nous avons également fait appel à des techniques d'analyse de surface comme le MEB, EDX... etc.

CHAPITRE II

Chapitre II Méthodes et Conditions Expérimentales

Ce chapitre a pour but de présenter les conditions et méthodes expérimentales électrochimiques et d'analyse, utilisées dans le cadre de cette étude.

- Les techniques électrochimiques sont utilisées pour étudier l'interface électrodes/électrolytes
- Les analyses de surface sont utilisées pour déterminer la composition du film inhibiteur. Ils permettent d'apporter des informations complémentaires aux résultats issus des techniques chimiques et électrochimiques.

II.1 Matériau, milieu d'étude et inhibiteur :

II.1.1 Matériau:

Le matériau testé dans cette étude est l'acier au carbone. Les lettres C signifient qu'il s'agit d'un acier non allié de nature fine dont les fourchettes d'analyse sont relativement étroites. La composition massique de l'acier au carbone est donnée dans le tableau II.1.

Tableau II.1: Composition massique de l'acier au carbone.

Eléments	C	O	Al	Si	Ti	Cr	Mn	Cu
Teneur autre que Fe en W(%)	2.13	1.50	0.34	0.32	0.06	0.09	0.46	0.18

II.1.2 Préparation de l'échantillon:

Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, l'électrode de travail subit de surface rectangulaire, avant chaque essai, un prétraitement, qui consiste en un polissage de la surface de l'électrode au papier abrasif de granulométrie de plus en plus fine Sic (grade 400-600-1200) suivi d'un rinçage à l'eau distillée et enfin l'échantillon est séché dans l'acétone.

II.1.3 Milieu d'étude:

Le milieu corrosif est constitué par une solution acide sulfurique de concentration 0,5M qui a été préparé à partir de l'acide concentré (98%) de marque Biochem chemopharma. Dans notre travail on cherche à évaluer l'efficacité d'une nouvelle molécule d'inhibiteur de corrosion de l'acier dans le milieu H₂SO₄, l'acide tétraéthylénephosphonique (ATEP), qui a

été synthétisée par M^{me} Aliouane [40]. Cette dernière a été rajoutée à la solution corrosive à des concentrations allant de $5 \cdot 10^{-6}$ et 10^{-3} M à une température ambiante de 25°C.

Pour augmenter les propriétés de cet inhibiteur, il est souvent rapporté que les acides phosphoniques, sont additionnés aux ions métalliques tels que Zn^{2+} dans le milieu corrosif. Ces ions métalliques forment des complexes avec les acides phosphoniques et conduisent à une meilleure protection contre la corrosion [31, 34]. Dans ce contexte, nous avons étudié l'effet des ions Cu^{2+} avec ATEP dans l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone. Il a été montré que le mélange ATEP- Cu^{2+} forme un complexe très stable plus ou moins protonné dans un domaine de pH allant de 0-12 [41-42]. Les ions Cu^{2+} ont été rajoutés à la solution ATEP à l'aide d'une solution $CuSO_4$ pour former le mélange à différentes concentrations.

Tableau II.2: Résumé des différentes concentrations utilisées en ATEP avec Cu^{2+} :

ATEP (mol/l)	$5 \cdot 10^{-6}$			$5 \cdot 10^{-5}$			10^{-4}		
Cu^{2+} (mol/l)	$5 \cdot 10^{-5}$	10^{-4}	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$	10^{-4}	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$	10^{-4}	$5 \cdot 10^{-4}$

II.2 Dispositif électrochimiques :

L'étude électrochimique du comportement des aciers au carbone vis-à-vis du milieu corrosif en absence ou en présence d'inhibiteur, est basée essentiellement sur les tracés des courbes de polarisation $i = f(E)$ et les droites de Tafel. Le dispositif expérimental est constitué par un Potentiostat-Galvanostat PG 201, Un micro-ordinateur doté d'un logiciel VOLTAMASTER (4) permettant le traitement des données et l'établissement des relations entre le potentiel, le courant et le temps et de déterminer les différents paramètres électrochimiques et d'une cellule d'électrolyse en:

- verre pyrex à double paroi d'une capacité de 200ml, entre lesquelles pour la mesure, de polarisation est maintenue une circulation d'eau thermostatée, qui contient l'électrolyte. Ou sont introduites les trois électrodes : l'électrode de travail, l'électrode de référence et l'électrode auxiliaire.
- une électrode de travail (ET) est une plaque d'acier au carbone de surface 2.7 cm^2 . notre électrode de travail subit avant chaque essai, un prétraitement, qui consiste à polir la surface avec du papier abrasif de granulométrie de plus fine (400 à 1200), puis rincée avec de l'eau distillée et séchée sous un flux d'air.

- L'électrode auxiliaire (contre électrode) utilisée est une plaque en carrée de platine, son rôle est d'assurer le passage du courant dans la cellule électrochimique.
- électrode de référence au (ESS). Sulfate de potassium. Le potentiel à 25 °C d'une électrode remplie d'une solution saturée de K_2SO_4 est d'environ +408 mV par rapport à une électrode au calomel remplie d'une solution saturée de KCl .

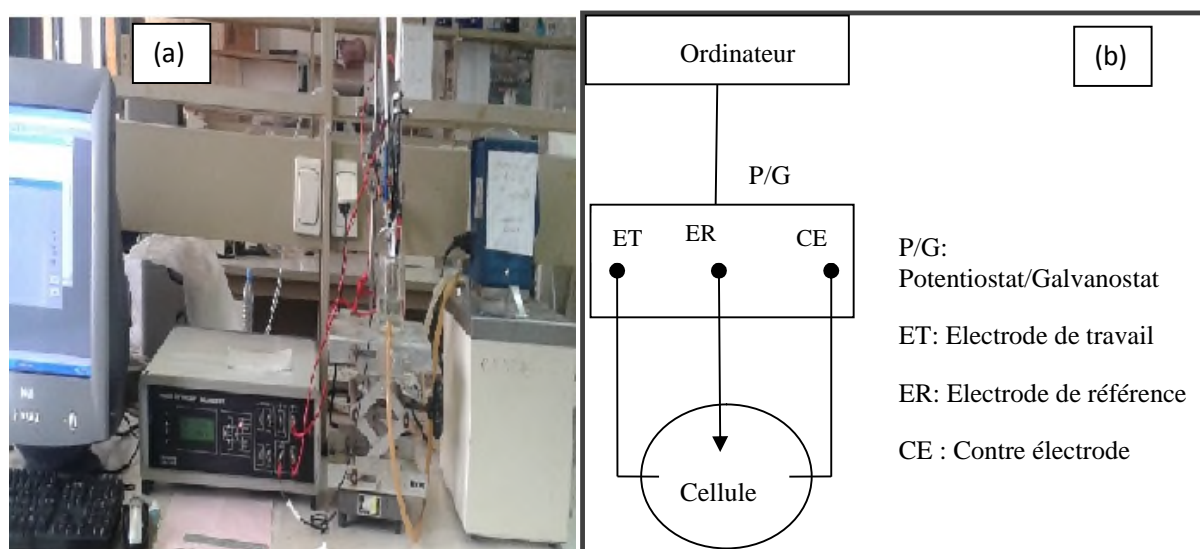


Figure II.1: Photographie de la chaîne électrochimique (a), Dispositif expérimental électrochimiques (b).

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

- Méthodes stationnaires,
- Méthodes transitoires.

II.2.1 Méthode stationnaire:

II.2.1.1 La chronpotentionmétrie (suivi du potentiel d'abondant avec le temps) :

Egalement désigné par potentiel d'abandon ou potentiel libre, il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable. Cette technique simple apporte des informations préliminaires sur la nature des processus en cours, à l'interface métal / électrolyte : corrosion, passivation,...

II.2.1.2 Courbes de polarisation :

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.

Pour déterminer une courbe de polarisation potentiostatique, 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.

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

II.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.2), l'intersection des droites anodique et cathodique, extrapolées au potentiel de corrosion, donne la densité de courant de corrosion i_{corr} ($\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$).

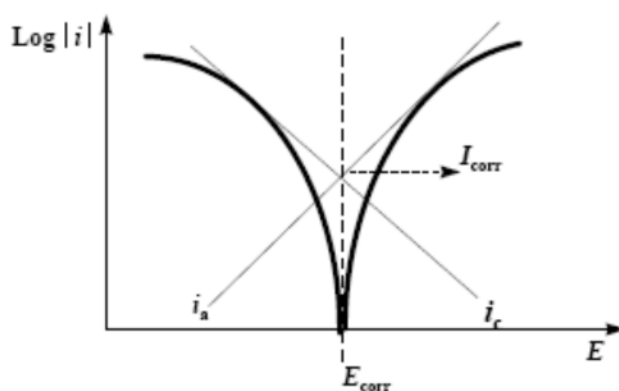


Figure II.2: Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel.

L'efficacité inhibitrice des inhibiteurs est donnée par la relation :

$$E(\%) = 1 - \frac{i'_{\text{corr}}}{i_{\text{corr}}} * (100)$$

Où i_{corr} et i'_{corr} représentent les densités de courant de corrosion déterminées par extrapolation des droites cathodiques de Tafel au potentiel de corrosion, sans et avec addition de l'inhibiteur.

II.2.2 Techniques transitoires :

II.2.2.1 La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) :

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

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

II.3.2.1 Principe :

En pratique, la mesure d'impédance consiste à surimposer, à un point de fonctionnement stationnaire, une perturbation sinusoïdale ΔE de faible amplitude notée $|\Delta E|$ et de pulsation $\omega = 2\pi f$ (en rad.s^{-1}) ; le potentiel imposé à l'électrode est égal à $E(t) = E + \Delta E$ avec $\Delta E = |\Delta E| \exp(j\omega t)$. Il en résulte alors un courant sinusoïdal ΔI de même pulsation ω , superposé au courant stationnaire I , tel que $I(t) = I + \Delta I$ avec $\Delta I = |\Delta I| \exp(j(\omega t - \Phi))$, Φ correspondant au déphasage du courant alternatif par rapport au potentiel.

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

- la résistance d'impédance R , uniquement modélisée par sa partie réelle (indépendante de la pulsation) ;
- la capacité d'impédance; $Z_C = \frac{-j}{C\omega}$

- l'inductance d'impédance $Z_I = jL\omega$.

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

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

II.3.2.2 La spectroscopie d'impédance électrochimique appliquée aux études sur les inhibiteurs de corrosion :

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

a) Adsorption simple :

Dans le cas d'une adsorption de l'inhibiteur, le spectre d'impédance est représenté, dans le plan de Nyquist, par une boucle capacitive plus ou moins aplatie, pouvant présenter un déphasage par rapport à l'axe des réels (figure II.3).

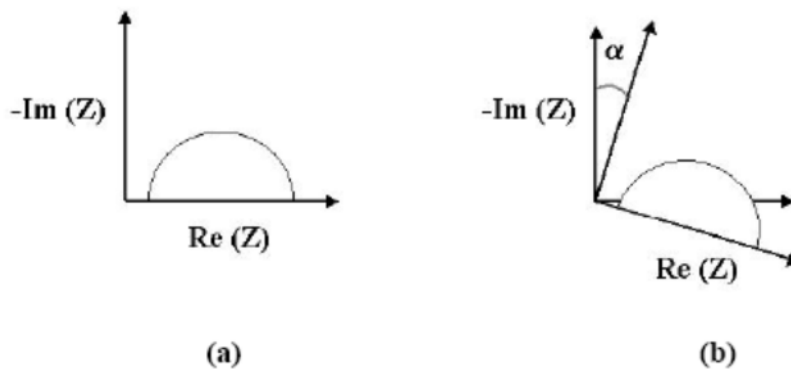


Figure II.3: Déphasage α observé au niveau du repère du spectre : (a) Cas idéal, en théorie pour une surface uniformément accessible, (b) Spectre obtenu dans la plupart des cas pratiques.

Dans la majorité des travaux, ce déphasage α est expliqué par les inhomogénéités de la surface de l'électrode : celles-ci proviennent soit de la formation de produits de corrosion ou encore de l'oxydation du métal et induisent ainsi une modification de la surface active de

l'électrode. D'autres auteurs attribuent encore ce déphasage à des variations d'épaisseur ou de compositions d'un film ou revêtement à la surface de l'électrode.

C'est par un élément à phase constante (CPE) que l'on rend compte des inhomogénéités de surface par l'intermédiaire du coefficient α . Un tel élément est décrit par $Z_{CPE} = 1/C(j\omega)^{-\alpha}$. Dans un cas idéal d'uniformité d'accès à la surface active (électrode de mercure), le coefficient α vaut 1 et la modélisation physique se traduit par un condensateur plan. Le CEE représentatif du mécanisme d'adsorption est représenté sur la figure II.4 :

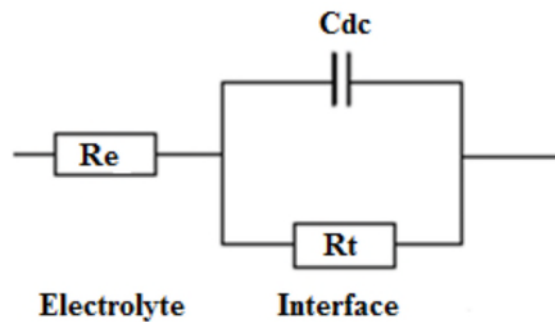


Figure II.4 : Circuit électrique équivalent proposé pour l'interface métal/électrolyte lors de l'adsorption d'un film inhibiteur.

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

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

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

b) Formation d'un film tridimensionnel :

Dans le cas de la formation d'un film tridimensionnel, le diagramme d'impédance est plus complexe. Pour un film suffisamment épais (quelques μm), le spectre d'impédance dans le plan de Nyquist est formé de deux boucles capacitives plus ou moins découplées en fréquences (figure II.5).

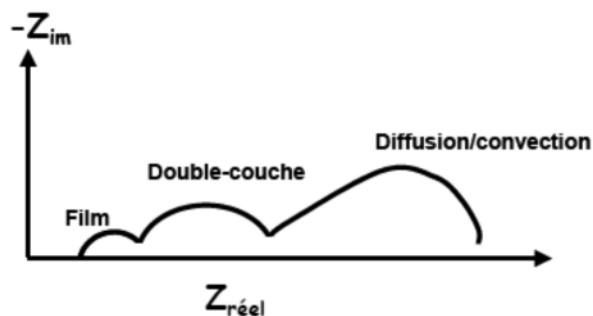


Figure II.5 : Diagramme d'impédance correspondant à l'interface métal/électrolyte après adsorption et formation d'un film à la surface.

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

II.3.2.3 Dispositif des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique :

Les mesures d'impédance électrochimique ont été effectuées à l'aide d'un système électrochimique piloté par un logiciel d'analyse « FRA ». Les échantillons exposent une surface rectangulaire 2.7 cm^2 à la solution, sont utilisés comme électrode de travail. Tous les potentiels ont été mesurés par rapport à l'électrode de référence.

L'amplitude de la tension sinusoïdale appliquée au potentiel de polarisation est de 10 mV crête à crête, à des fréquences comprises entre 10000 kHz et 10^{-3} Hz .

De nombreux travaux [43,44] ont montré que les mesures d'impédance électrochimiques sont susceptibles de révéler les étapes élémentaires impliquées dans les processus globaux de corrosion et / ou de protection.

Des travaux antérieurs [45-48] concernant l'étude du mécanisme d'inhibition par des mesures d'impédance électrochimiques, semblent prouver que cette technique est particulièrement adaptée à la détermination du mode d'action des inhibiteurs, à l'évaluation des caractéristiques diélectriques du film formé et permet de suivre son évolution en fonction de nombreux paramètres. Elle permet aussi d'explicitier les processus chimiques ou électrochimiques se développant à travers les films formés. Dans notre cas, à partir des diagrammes d'impédance réalisés au potentiel de corrosion E_{corr} , nous accéderons à R_{ct} , à C_{dl} et donc au taux d'inhibition dans les conditions opératoires utilisées. Les résistances de transfert de charge (R_{ct}) sont calculées à partir de la différence d'impédance aux hautes et basses fréquences sur l'axe des réels, comme suggéré par Tsuru et Haruyama [50].

II.3 La gravimétrie:

Le principe de cette méthode repose sur la mesure de la perte de poids ΔP subie par un échantillon de surface S , pendant le temps t d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante. La vitesse de corrosion est donnée par la relation suivante:

$$W = \Delta P / S.t$$

W peut être exprimé en $\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$.

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

$$E(\%) = (V - V_{inh} / V) * 100$$

où V et V_{inh} sont les pertes de poids de l'échantillon après immersion dans la solution respectivement sans et avec inhibiteur.

Les dimensions des échantillons d'acier sont de 2,8cm x 1,6cm x 0,2cm. Ces échantillons sont immergés dans H_2SO_4 0,5M, sans et avec addition de différentes concentrations de l'ATEP.

L'efficacité inhibitrice est déterminée après 6h d'immersion, à une température de 25°C à l'air atmosphérique.

II.4 Microscopie électronique à balayage (MEB) :

Afin d'observer la surface de nos dépôts, la microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique très utile. En effet, cette technique d'imagerie n'est pas destructrice et permet d'atteindre des résolutions spatiales de l'ordre de 40 Å. Le principe de ce type de microscopie fut d'abord étudié par Max Knoll et Manfred Von Ardenne dans les années 1930 et fut mis au point par Charles Oatley dans les années 1960 à l'université de Cambridge.

Le principe de la microscopie électronique à balayage consiste à balayer la surface d'un échantillon par un faisceau d'électrons finement localisé pour en collecter, par détecteurs respectifs, les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés. Le matériau analysé doit être conducteur afin d'éviter des phénomènes de charges dus aux électrons: la métallisation peut s'effectuer par exemple au carbone ou encore à l'or.

La microscopie électronique à balayage a permis d'obtenir deux types d'information sur les échantillons étudiés:

- Leur morphologie, par imagerie en électrons secondaires (SE) qui sont à l'origine du contraste de topographie.

- Leur composition, d'une part par imagerie en électrons rétrodiffusés (BSE) qui donnent un contraste de composition chimique, d'autre part par spectroscopie de photons X dispersive en énergie (EDX) qui donne une analyse semi-quantitative de la composition chimique de l'échantillon.

Des plaques en acier ont été immergées dans les solutions agressives exemptes et avec d'inhibiteurs [ATEP]= $5 \cdot 10^{-5}$.M, et différentes concentrations en Cu^{2+} pour 6 heures comme temps d'immersion, des images ont ensuite été prises, ainsi que leur microanalyse à l'aide d'un microscope de type FEI QUANTA commandé par un microordinateur.

CHAPITRE III

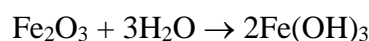
Chapitre III : Résultats et discussions

III.1 Evaluation de l'efficacité de l'inhibiteur de corrosion en fonction de sa concentration :

III.1.1 Mesure par la méthode potentiostatique :

III.1.1.1 Suivi du potentiel de corrosion au cours du temps :

La figure III.1 présente l'évolution des courbes potentiostatiques $E=f(t)$ pendant les 30 premières minutes d'immersion. Il apparaît bien que le potentiel de l'électrode en acier au carbone immergé dans H_2SO_4 (courbe noir) tend vers les valeurs plus négatives. Ce fait est expliqué par la rupture du film d'oxyde formé à l'air avant immersion sur la surface de l'acier conformément à l'équation :



Ceci est suivi par la croissance d'un nouveau film d'oxyde au sein de la solution, de sorte qu'un état quasi-stationnaire est ensuite établi quelques secondes après l'immersion [51]. Nous remarquons que le potentiel devient de plus en plus noble avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur. Ce déplacement serait la conséquence du retardement de la réaction anodique de dissolution du fer due à l'action de la molécule de l'AETP.

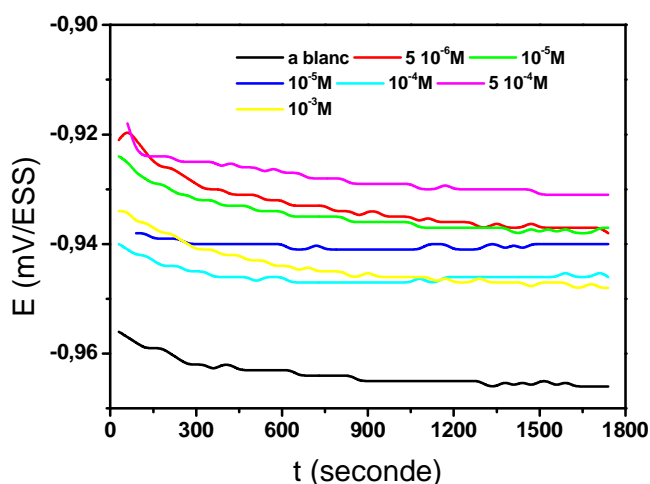


Figure III.1: Courbes potentiostatiques $E=f(t)$ en fonction de la concentration de l'AETP en milieu sulfurique 0.5 M.

III.1.1.2 Tracé des courbes de polarisation :

Les courbes de polarisation cathodique et anodique de l'acier au carbone en milieu H_2SO_4 0,5M, en l'absence et en présence d'ATEP sont présentées dans la figure III.2. Celles-ci ont été obtenues après 30mn d'immersion à E_{corr} et à une température de $25^\circ C$.

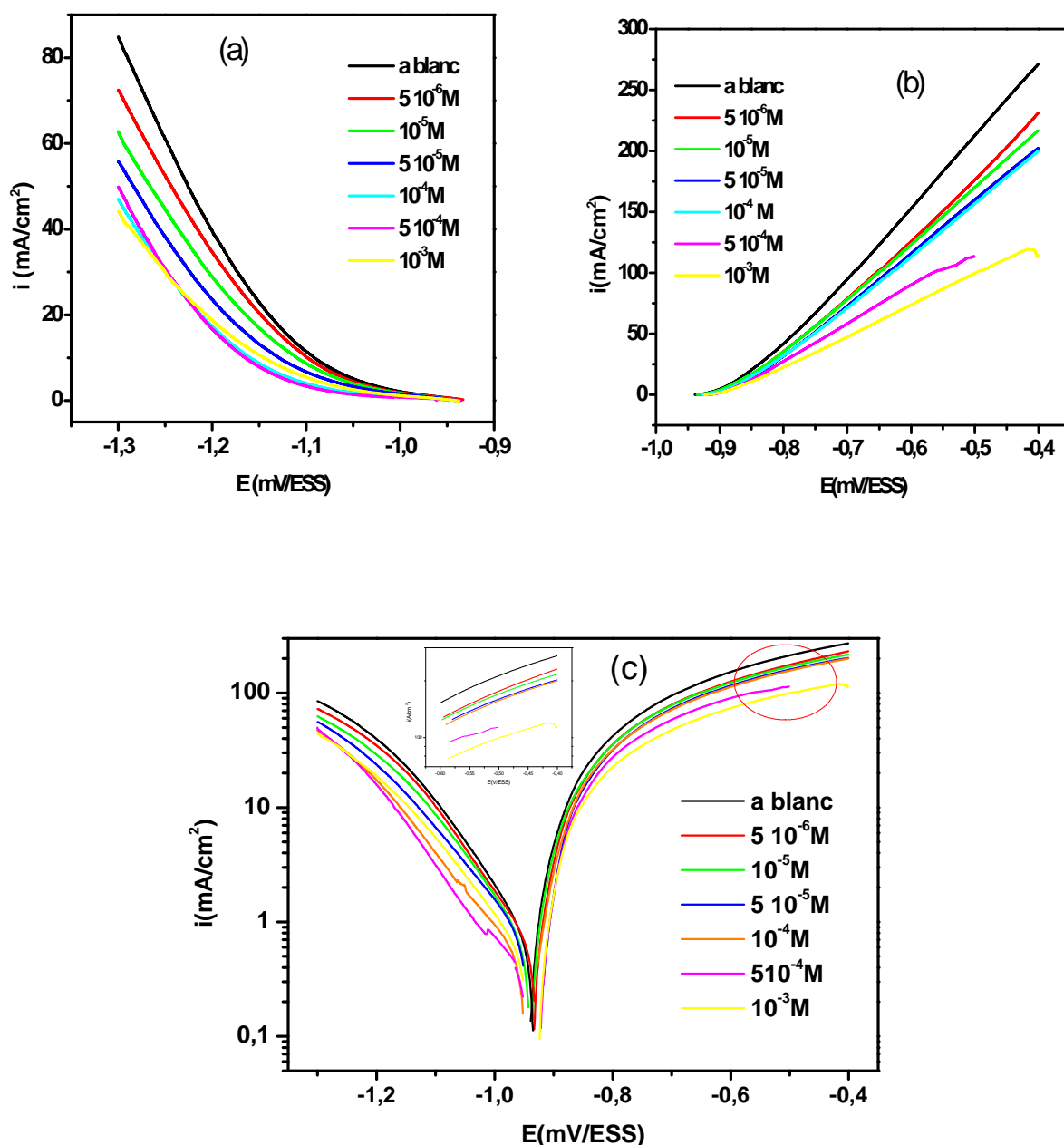
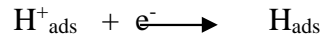


Figure III.2: Courbes de courant-tension (I-E) (a), (b), droites de tafel (c) obtenues après 30 mn d'immersion de l'acier dans H_2SO_4 sans et avec addition de différentes concentrations de l'ATEP

Dans le domaine cathodique et anodique, l'ajout de l'AETP induit une diminution des branches cathodiques et anodiques (figure III.2 a, b).

La réaction cathodique est la réduction du cation hydrogène. On admet que cette réaction nécessite deux étapes successives [52].



L'opinion diffère sur la seconde étape qui pourrait être soit purement chimique:



Soit électrochimique:



La courbe anodique traduit la dissolution du métal par une cinétique de transfert de charge selon la réaction :



L'examen de la figure III.2 (a) montre que l'addition de l'AETP diminue les densités des courants cathodiques. Cette diminution est d'autant plus importante que la concentration en AETP est plus élevée. Les courbes cathodiques présentent un large domaine de linéarité, indiquant que la loi de Tafel est vérifiée. La décharge du proton se fait suivant un mécanisme d'activation pure.

La Figure III.2 (b) montre l'effet de l'addition de l'AETP à différentes concentrations sur le comportement anodique de l'acier en milieu sulfurique à 25°C. Nous remarquons que les densités de courants diminuent faiblement en présence de l'AETP dans un domaine de potentiel anodique très large.

Il est important de noter que l'AETP agit sur la réaction de dissolution de l'acier et de réduction de l'hydrogène. L'analyse des courbes de polarisation et des valeurs de E_{corr} , en présence du produit AETP montre que ce dernier agit comme inhibiteur mixte.

Les valeurs de densité de courant (i_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}) et l'efficacité inhibitrice déduite des courbes de polarisation (Fig III.2 c) en absence et en présence de l'AETP à différentes concentrations sont portées dans le tableau III.1. On notera que l'efficacité inhibitrice est définie comme suit :

$$E(\%) = \frac{i_0 - i}{i_0} * 100$$

Où : i_0 et i sont les densités de courant de corrosion de l'acier déterminées par extrapolation des droites de Tafel sans et avec inhibiteur respectivement.

Tableau III.1: Les paramètres électrochimiques de Tafel relatifs à l'acier au carbone dans H_2SO_4 0.5M sans et avec l'AETP à différentes concentrations.

[AETP] (M)	E_{corr} (mV/ESS)	i_{corr} (mA/cm ²)	E (%)
0	-0.941	18.315	
$5 \cdot 10^{-6}$	-0.935	8.993	50.98
10^{-5}	-0.943	6.812	62.80
$5 \cdot 10^{-5}$	-0.933	6.009	67.19
10^{-4}	-0.929	5.403	70.49
$5 \cdot 10^{-4}$	-0.921	5.036	72.50
10^{-3}	-0.919	3.757	79.48

Au vu des résultats obtenus nous pouvons remarquer que :

- L'action de l'AETP se traduit par une diminution des courants de corrosion. Ce résultat montre que l'addition de l'AETP réduit la dissolution anodique du fer et retarde l'évolution de la décharge des ions H^+ .
- L'efficacité inhibitrice de l'AETP augmente avec la concentration et atteint une valeur maximale de l'ordre de 80% à $10^{-3}M$.
- le déplacement de potentiel de corrosion une fois vers le domaine des potentiels négatifs et une autre fois vers le domaine des potentiels positifs, ce qui indique que l'inhibiteur influence les sites cathodiques et anodiques de l'acier au carbone.

Cette technique électrochimique stationnaire reste toutefois insuffisante pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes (ce qui est le cas lors des processus d'inhibition de la corrosion).

L'utilisation des techniques transitoires devient alors indispensable.

III.1.2 La spectroscopie d'impédance électrochimique :

Les diagrammes de Nyquist de l'acier immergé dans les solutions acides sans et avec addition de différentes concentrations en AETP sont présentés dans la figure III.3. Ces diagrammes sont obtenus après 30 minutes d'immersion au potentiel de corrosion. Nous constatons dans que les diamètres des boucles capacitives en présence de l'inhibiteur est plus grand qu'en absence de l'inhibiteur (solution à blanc) et augmentent avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur. Ceci indique que l'impédance de l'inhibiteur augmente avec sa concentration. On remarque aussi que les diagrammes d'impédance obtenus ne sont pas des demi-cercles parfaits, et cela est attribué à la dispersion de la fréquence de l'impédance interfaciel, due à l'hétérogénéité de la surface de l'électrode (l'acier). Cette hétérogénéité peut résulter de la rugosité, des impuretés, des dislocations, de l'adsorption de l'inhibiteur et de la formation de couches poreuse [53].

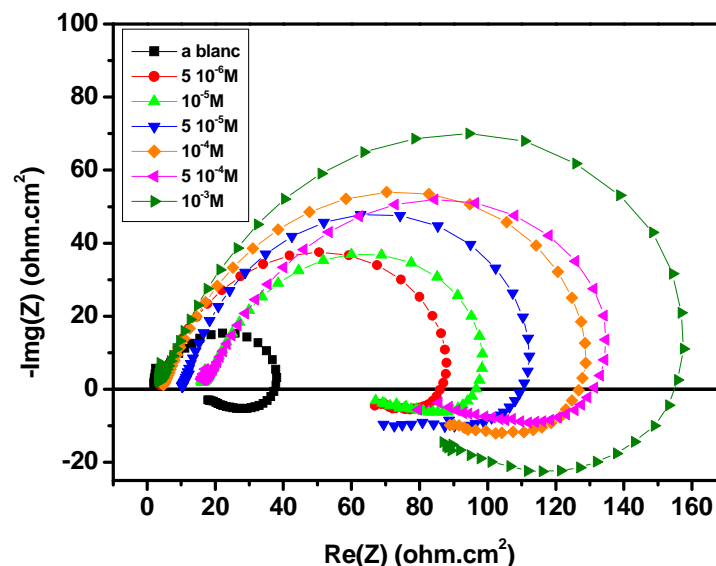


Figure III.3: Diagrammes de Nyquist de l'acier dans H_2SO_4 0.5M contenant différentes concentrations de l'AETP à 25°C

On remarque clairement, sur la figure III.3, que les diagrammes d'impédance présentent une forte boucle capacitive aux hautes fréquences suivie d'une petite boucle inductive aux basses fréquences. En présence de l'AETP comparant avec la solution à blanc la forme de la boucle est maintenue constante pour toutes les concentrations testées, ceci indique que l'ajout de l'inhibiteur ne change pas le mécanisme de la corrosion [54]. La boucle capacitive indique que la corrosion de l'acier est contrôlée par le processus de transfert de charge, elle est reliée au transfert de charge du processus de corrosion et à la capacité de la double couche. D'autre part, la boucle inductive peut être attribuée au processus de relaxation obtenu par l'adsorption des composés comme FeSO_4 [55] ou bien l'inhibiteur [56] sur la surface de l'électrode.

Pour confirmer ce résultat, nous avons tracé un diagramme d'impédance de l'acier au carbone immergé dans l'acide HCl (1M) (Fig. III.4). Nous constatons l'absence de la boucle inductive aux basses fréquences.

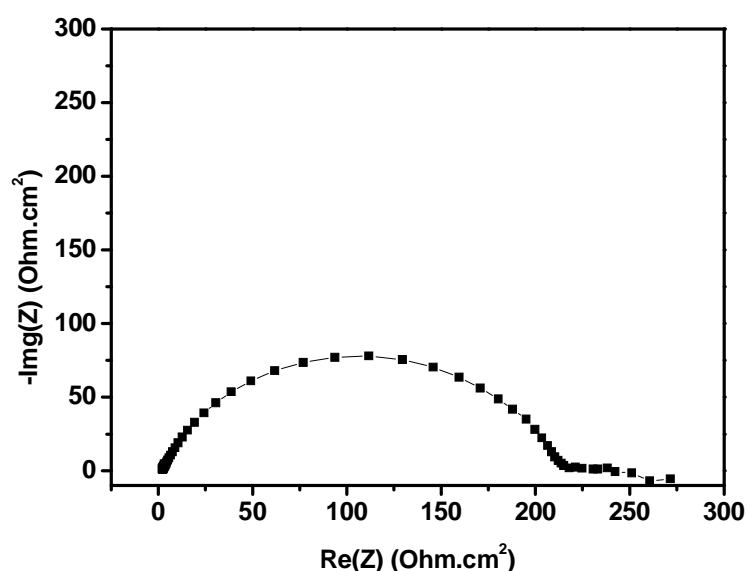


Figure III.4: Diagramme de Nyquist de l'acier dans HCl 1M.

En effet, une seule constante de temps est détectée sur le diagramme de Bode (figure III.5). Dans ces conditions, les valeurs de la phase demeurent très élevées dans large domaine de fréquence. Ce qui indique la formation d'un film uniforme et protecteur sur notre surface. Le même comportement est observé pour les autres concentrations. Les tailles des boucles capacitatives augmentent avec la concentration en AETP.

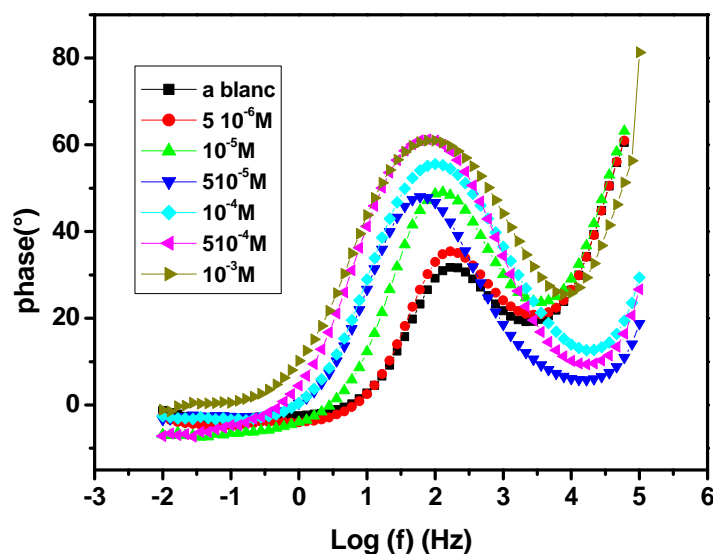


Figure III.5: Diagramme de Bode pour l'acier en milieu H_2SO_4 0.5 M contenant différentes concentrations en AETP à 25°C.

Le circuit électrique équivalent (CEE) représentatif dans le cas d'adsorption de l'AETP est représenté sur la figure III.6. Ce circuit est constitué de la résistance d'électrolyte (R_s), d'un élément à phase constante (CPE), utilisé pour rendre compte des inhomogénéités précédemment décrites, parallèle à une résistance de transfert de charge (R_1) qui est en série aux éléments inductifs (L) et (R_2) qui sont en parallèle. La valeur de la résistance de transfert de charge, la valeur de la capacité et la valeur de la constante de temps sont obtenues par les équations ci-dessous [57-58]:

$$R_{ct} = R_1 + R_2$$

$$f(-Z_{\max}) = 1/2\pi C_{dl} R_{ct}$$

$$\tau_d = R_{ct} \cdot C_{dl}$$

D'après la littérature [59–61], Le CEE employé pour ce système est et présenté dans la figure ci-dessous :

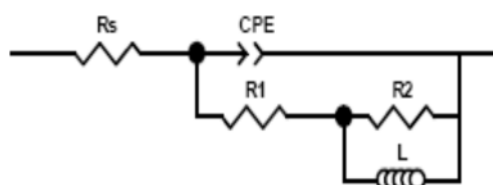


Figure III.6: Modèles des circuits équivalents pour l'interface acier / H_2SO_4 0,5M + AETP

Lorsque la concentration en inhibiteur passe de $5 \cdot 10^{-6}$ à 10^{-3} M, nous remarquons une augmentation de la taille de la boucle capacitive, ce qui peut être attribuée au processus de transfert de charge. Ce résultat traduit l'influence de l'inhibiteur sur le processus à l'interface acier/ milieu acide.

L'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier est calculée à partir de R_{ct} selon la relation :

$$E(\%) = \frac{R_{ct} - R_{ct}^0}{R_{ct}} * 100$$

Où R_{ct}^0 et R_{ct} sont respectivement les valeurs des résistances de transfert de charges de l'acier après immersion sans et avec addition de l'inhibiteur. Les valeurs des paramètres électrochimiques et de l'efficacité inhibitrice ($E\%$) pour différentes concentrations en AETP obtenues par S.I.E. sont réunies dans le tableau III.2.

Tableau III.2. Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans H_2SO_4 et avec addition de différentes concentrations de l'AETP à $25^\circ C$.

[AETP] (M)	R_e ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_1 ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_2 ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{tc} ($\Omega \text{ cm}^2$)	C_{dl} ($\mu \text{F cm}^{-2}$)	τ_d (s)	E (%)
0	1.44	36.42	15.01	49.43	322	0,01591	
$5 \cdot 10^{-6}$	2.94	81.94	15.35	96.99	260	0,02521	49.03
10^{-5}	16.04	97.05	30.42	127.13	220	0,02796	61.11
$5 \cdot 10^{-5}$	10.13	110.6	42.53	152.95	130	0,01988	67.68
10^{-4}	4.90	127.16	39.34	166.2	124	0,02060	70.25
$5 \cdot 10^{-4}$	16.04	131.60	55.35	186.55	85	0,01585	73.55
10^{-3}	2.94	155.05	74.45	229.5	39	0,00895	78.02

L'analyse de ces résultats montre que:

- Les valeurs de R_{tc} et de l'efficacité inhibitrice $E(\%)$ deviennent plus importantes avec l'augmentation de la concentration en AETP.
- Avec l'addition de l'AETP, C_{dl} diminue et passe de $322 \mu \text{F cm}^{-2}$ pour la référence, à $39 \mu \text{F cm}^{-2}$ pour 10^{-3} M en AETP. Cette diminution est associée à l'adsorption des molécules d'inhibiteur à la surface de l'acier. En effet, plus l'inhibiteur s'adsorbe, plus l'épaisseur de dépôt organique

augmente et plus la capacité de la double couche diminue selon l'expression de la capacité de la double couche présentée dans le modèle d'Helmutz:

$$C_{dl} = \frac{\epsilon_0 \epsilon S}{e}$$

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

- A basses fréquences, l'apparition d'une boucle inductive, peut être attribuée à la relaxation des espèces adsorbées à la surface de l'électrode.

III.1.3 L'isotherme d'adsorption :

L'inhibition de la corrosion des métaux par les composés organiques est expliquée par leur adsorption. Cette dernière est décrite par deux principaux types d'adsorption, à savoir, l'adsorption physique et la chimisorption. Elle dépend de la charge du métal, de sa nature, de la structure chimique du produit organique et du type d'électrolyte.

Le taux de recouvrement (θ) pour différentes concentrations de l'inhibiteur en milieu acide est évalué par la spectroscopie d'impédance électrochimique en utilisant l'équation:

$$\theta = (R_{tc0}^{-1} - R_{tc}^{-1})/R_{tc0}^{-1}$$

Où R_{tc0} et R_{tc} sont respectivement les valeurs des résistances de transfert de charges de l'acier après immersion sans et avec addition de l'inhibiteur.

Au cours de cette étude et afin de trouver l'isotherme d'adsorption la plus significative, différents types d'isotherme ont été testés à savoir: Langmuir, Temkin et Frumkin (Figures III.7, III.8 et III.9). Le tableau III.3 donne les valeurs de θ en fonction de la concentration en AETP. Ces isothermes d'adsorption ont été utilisées pour d'autres inhibiteurs [62]. Selon ces isothermes, le taux de recouvrement (θ) est relié à la concentration en inhibiteur C_{inh} par les équations suivantes:

$$\theta/(1-\theta) = KC \quad (C/\theta = 1/K + C) \quad \text{Isotherme de Langmuir}$$

$$\exp(-2a\theta) = KC \quad \text{Isotherme de Temkin}$$

$$\theta/(1-\theta) = \exp (-2K\theta) \quad \text{Isotherme de Frumkin}$$

Tableau III.3: Variation de θ en fonction de la concentration en AETP.

[AETP](M)	θ
$5 \cdot 10^{-6}$	0,49
10^{-5}	0,61
$5 \cdot 10^{-5}$	0,68
10^{-4}	0,70
$5 \cdot 10^{-4}$	0,75
10^{-3}	0,78

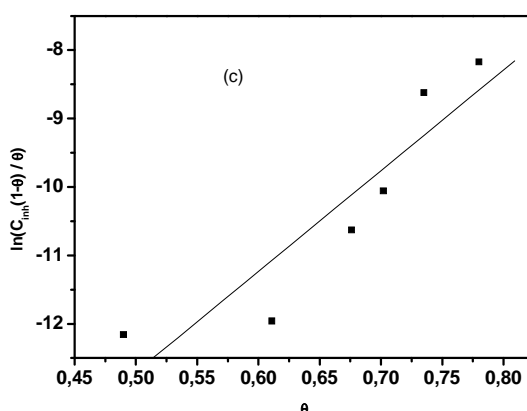
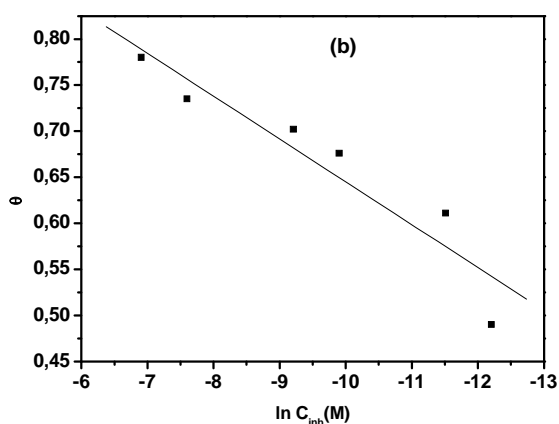
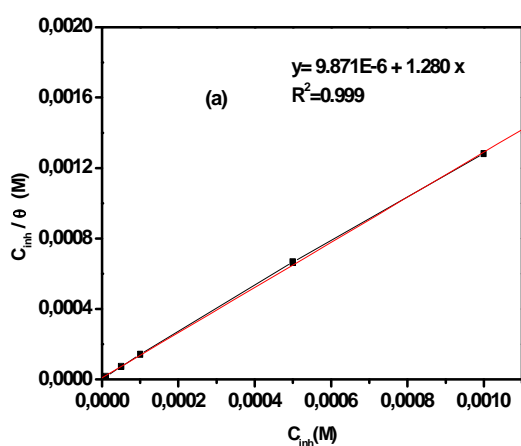


Figure III.7: Isotherme d'adsorption de Langmuir (a), Isotherme d'adsorption de Temkin (b), Isotherme d'adsorption de Frumkin (c) de l'acier dans H_2SO_4 0,5M en présence de l'AETP à 25°C.

Le tracé de θ/C_{inh} en fonction de la concentration de l'inhibiteur C_{inh} est linéaire (figure III.7 a), indiquant que l'adsorption du produit se fait selon le modèle d'isotherme de Langmuir. 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:

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = -2.303RT \log(55.5K_{ads})$$

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 $1,019 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1}$ et -38.51 kJ/mole . La valeur négative de ΔG_{ads}° indiquent la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique [63].

III.2 Etude de l'effet de l'ajout du CuSO_4 sur l'inhibition de l'acier en milieu H_2SO_4 en présence de l'AETP :

Dans le but d'améliorer les performances de la molécule de phosphonate à faibles concentrations, l'ajout d'un autre inhibiteur (effet de synergie) au milieu électrolytique est l'une des méthodes les plus appropriées. Cette étude est consacrée à l'évaluation de l'efficacité inhibitrice de l'acide éthylène-tétraphosphonate (AETP) dans le milieu corrosif H_2SO_4 0,5M en présence du sel CuSO_4 .

Les mêmes techniques expérimentales seront utilisées dans cette partie où nous étudierons comment la présence du sel modifie certains paramètres électrochimiques et perturbe le système acier/AETP/ H_2SO_4 0,5M.

III.2.1 Solutions d'immersion :

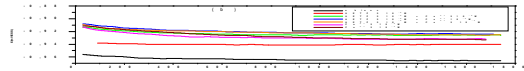
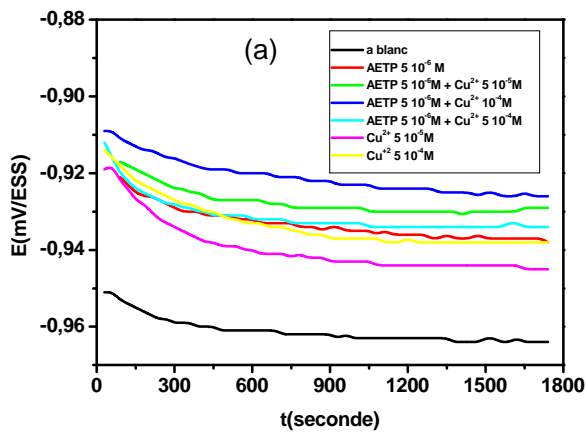
Afin d'optimiser le rapport de concentration $\text{AETP}/\text{Cu}^{2+}$, nous avons étudié le comportement de l'acier en milieu H_2SO_4 0,5M en présence de différentes concentrations en Cu^{2+} et AETP, le tableau III.4 donne la composition des différentes concentrations étudiés.

Tableau III.4: Composition des différentes concentrations $\text{Cu}^{2+}/\text{AETP}$.

$[\text{Cu}^{2+}]$ (M)	$[\text{AETP}]$ (M)
5×10^{-5}	0
	5×10^{-6}
	5×10^{-5}
	10^{-4}
10^{-4}	0
	5×10^{-6}
	5×10^{-5}
	10^{-4}
5×10^{-4}	0
	5×10^{-6}
	5×10^{-5}
	10^{-4}

III.2.2 Suivi du potentiel d'abandon au cours du temps :

Les courbes de potentiel libre de l'acier dans le milieu acide sulfurique à 0.5 M en absence et en présence du mélange binaire (AETP- Cu^{+2}) à différentes concentrations sont enregistrées sur la figure III.8 (a, b, c).



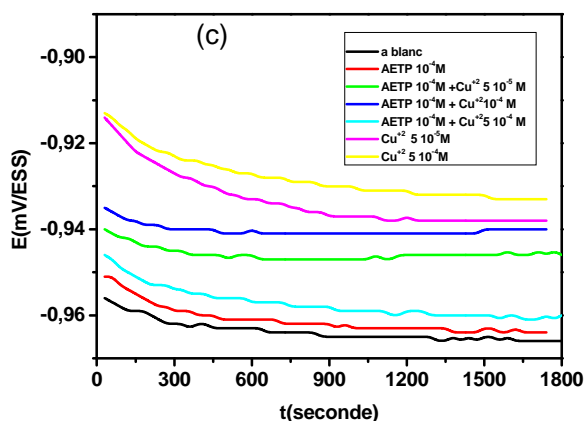


Figure III.8: Evolution du potentiel d'abandon d'une électrode en acier au dans H_2SO_4 0.5 M, sans et avec le mélange binaire après 30 minute d'immersion avec différentes concentration de Cu^{2+} , (a) $[AETP] = 5 \cdot 10^{-6} M$; (b) $5 \cdot 10^{-5}$ et (c) $10^{-4} M$.

L'analyse de ces courbes montre que la présence de Cu en solution influe sur les valeurs du potentiel, ils se déplacent vers les valeurs les plus nobles. Ceci, montre l'existence d'un effet bénéfique de synergie entre l'AETP et le $CuSO_4$.

III.2.3 Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique :

L'étude de l'action inhibitrice de l'AETP, en présence de différentes concentrations de $CuSO_4$, sur la corrosion de l'acier au carbone en milieu H_2SO_4 0,5M est effectuée à $25^\circ C$, par spectroscopie d'impédance après une durée d'immersion de 30min. Les résultats obtenus sont donnés sous forme de diagramme de Nyquist et de Bode (figure III.9 (a, b); figure III.10 (a, b) et figure III.11 (a, b)).

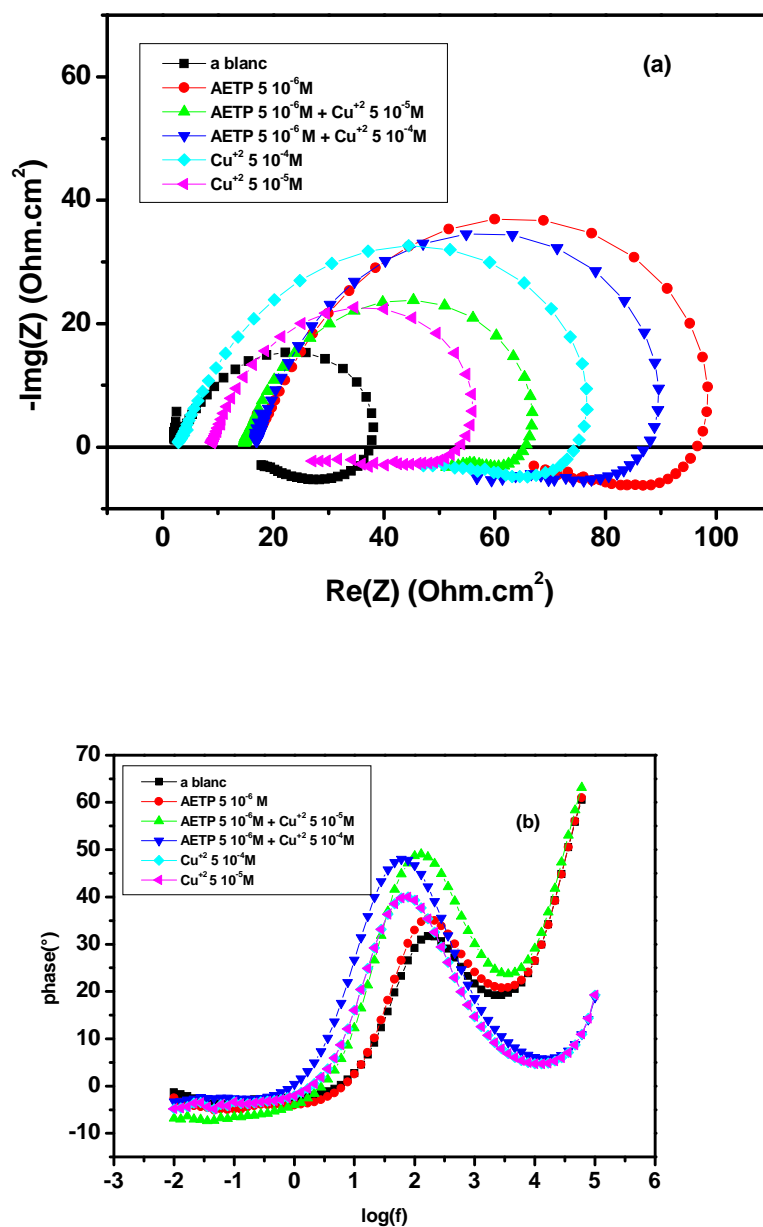


Figure III.9: Diagramme d'impédance de Nyquist (a) et le Bode (b) pour une concentration de $5 \times 10^{-6} \text{ M}$ d'AETP avec différentes concentrations de Cu^{2+}

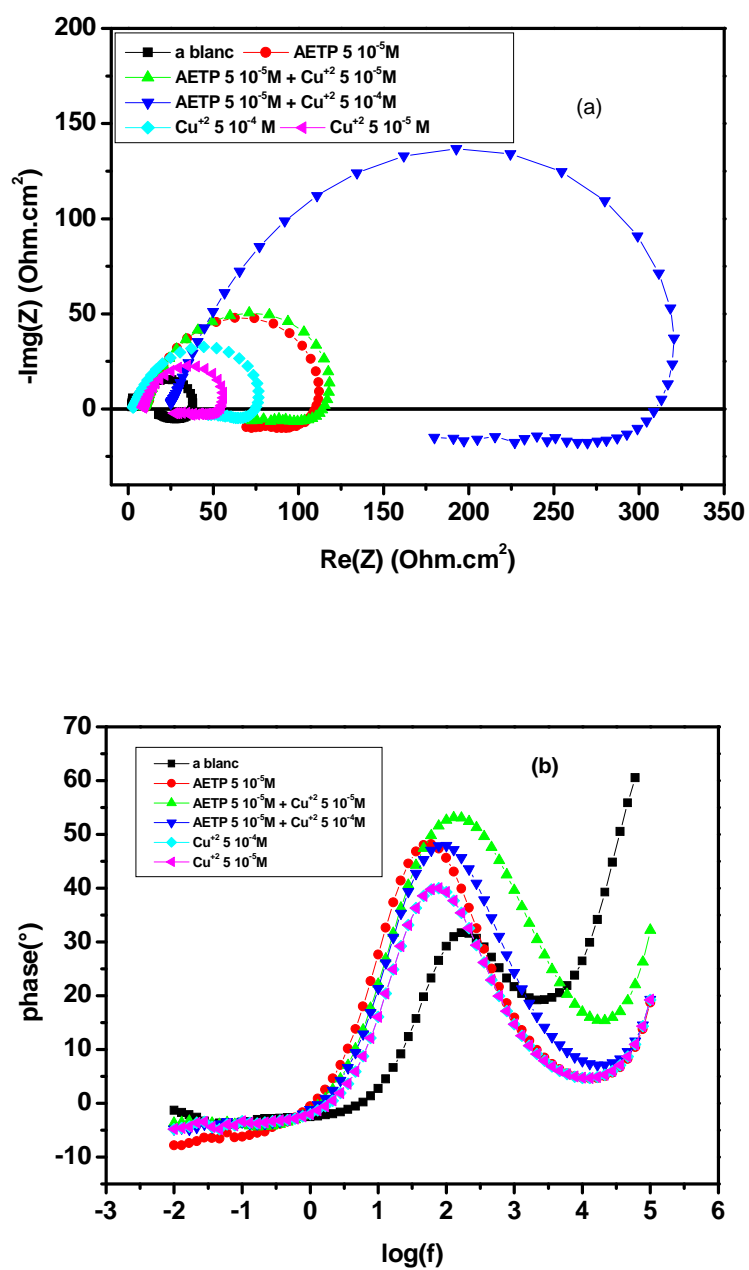


Figure III.10: Diagramme d'impédance de Nyquist (a) et le Bode (b) pour une concentration de $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ d'AETP avec différentes concentrations de Cu^{2+}

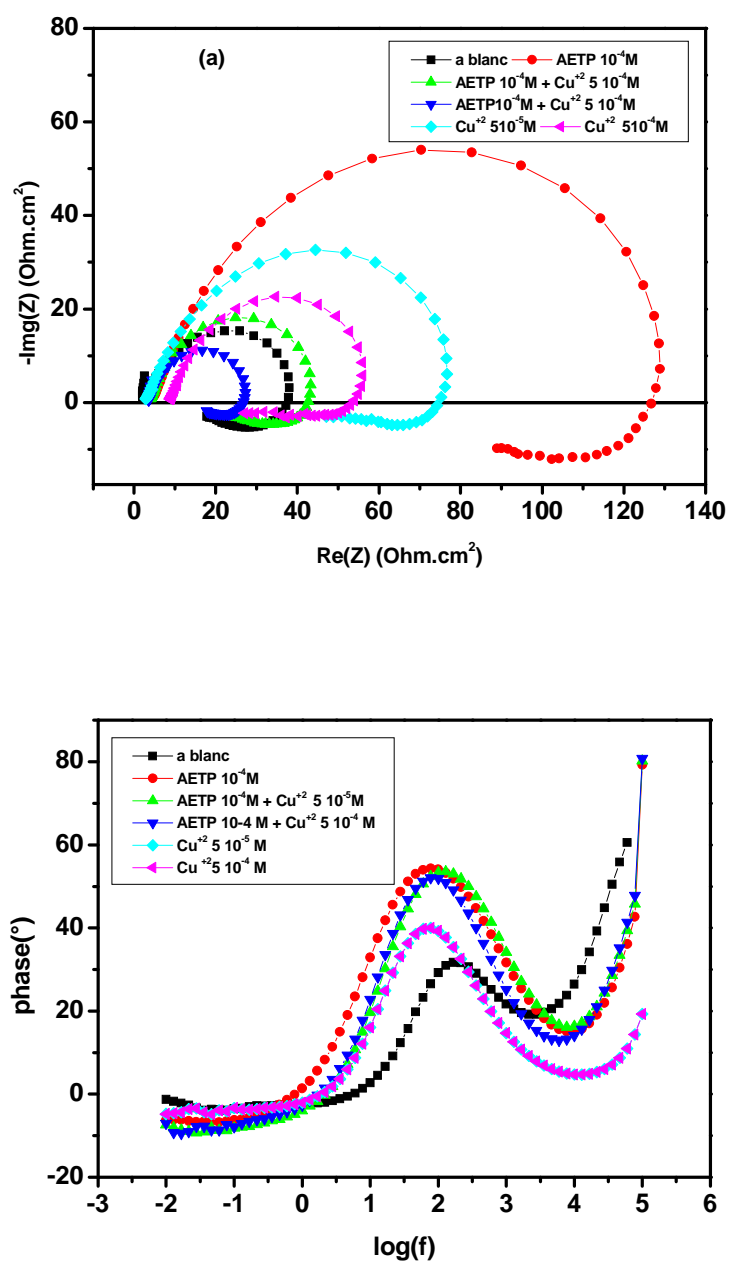


Figure III.11: Diagramme d'impédance de Nyquist (a) et le Bode (b) pour une concentration de 50^{-4} M d'AETP avec différentes concentrations de Cu^{2+}

Les paramètres impédancemétriques issus de cette étude et l'efficacité inhibitrice en présence des différentes concentrations de CuSO_4 et de l'AETP sont donnés dans le tableau III.5.

Tableau III.5: Paramètres électrochimique de l'acier au carbone dans le milieu sulfurique 0.5 M en absence et présence du système binaire AETP- Cu^{2+} à différentes concentrations.

AETP (M)	$[\text{Cu}^{2+}]$ (M)	R_e ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_1 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_2 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_{dl} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	E (%)
0	-	1.44	36.42	15.01	49.43	530	-
	510^{-5}	7.89	74.09	19.37	93.46	40.11	47.11
	510^{-4}	1.44	54.74	27.63	144.74	28.22	65.58
$5 \cdot 10^{-6}$	-	16.19	81.49	15.35	96.99	260	49.03
	510^{-5}	16.19	65.96	11.05	127.13	250	38.47
	510^{-4}	16.19	87.94	30.97	152.95	137	58.43
510^{-5}	-	7.89	110.07	43.36	153.45	220	67.77
	510^{-5}	7.89	114.66	42.36	157.02	196.17	68.51
	510^{-4}	25.23	311.00	131.82	144.74	120	88.83
10^{-4}	-	1.44	127.16	39.34	166.2	124	70.25
	510^{-5}	1.44	38.87	15.37	54.24	46	8.88
	510^{-4}	1.44	23.09	16.12	29.21	38	-

D'après ces résultats, nous pouvons constater que :

- La présence du Cu en solution influence clairement le comportement inhibiteur de l'AETP.
- La valeur de R_{ct} au système 510^{-5} M d'AETP + 510^{-4} M de Cu^{2+} est la plus importante.
- L'efficacité inhibitrice évolue de la même manière que R_{ct} . Au système 510^{-5} M d'AETP + 510^{-4} M de Cu^{2+} , l'efficacité atteint une valeur maximale de 89%.
- Avec l'addition du Cu, la valeur de C_{dl} diminue, et atteint une valeur de $120 \mu\text{F cm}^{-2}$ au système 510^{-5} M d'AETP + 510^{-4} M de Cu^{2+} .

III.2.4. Courbes de polarisation (I-E) :

Le tracé des courbes de polarisation anodique et cathodique, en absence et en présence du système AETP/ Cu^{2+} est montré sur les figures III.12 (a), (b) et (c).

Les valeurs des densités de courant de corrosion (i_{corr}), du potentiel de corrosion (E_{corr}) et l'efficacité d'inhibition $E(\%)$ pour une concentration de $5 \cdot 10^{-5}$ d'AETP avec différentes concentrations de Cu^{2+} sont rassemblées dans le tableau III.6.

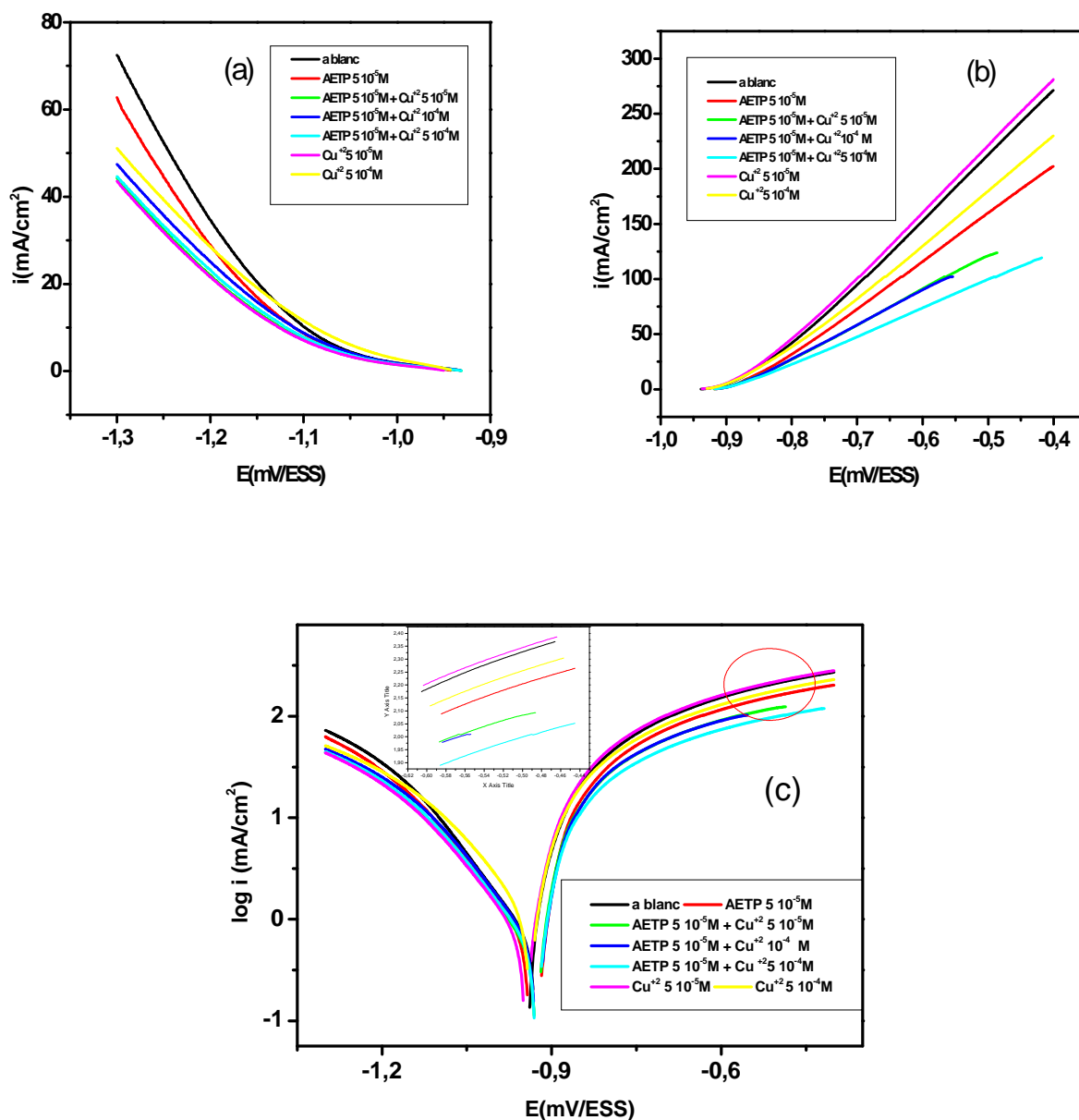


Figure III.12 : Courbes de polarisation linéaire (a, b) et semi logarithmique (c) obtenues pour l'acier après 30 minutes d'immersion dans H_2SO_4 sans et avec $5 \cdot 10^{-5}$ M d'AETP avec différente concentration de Cu^{+2} .

Tableau III.6: Paramètres électrochimique relatifs à l'acier au carbone dans H₂SO₄, sans et avec 5 10⁻⁵M d'AETP avec différente concentration de Cu²⁺.

[AETP] (M)	[Cu ²⁺] (M)	E_{corr} (mV/ESS)	i_{corr} (mA/cm ²)	E (%)
0	0	-0.941	18.315	-
	510 ⁻⁵	-0.940	7.001	46.917
	10 ⁻⁴	-0.939	8.258	54.91
	510 ⁻⁴	-0.939	9.722	61.77
5 10 ⁻⁵	-	-0.933	6.009	67.19
	5 10 ⁻⁵	-0.927	5.79	68.38
	10 ⁻⁴	-0.926	4.714	74.26
	5 10 ⁻⁴	-0.925	2.71	85.20

Au vu des résultats obtenus, nous pouvons remarquer que :

- Sans l'AETP, l'ajout des ions Cu²⁺ au milieu agressif induit une diminution du courant cathodique par contre il influe très peu sur le courant partiel anodique. Ces résultats indiquent que le Cu²⁺ agit essentiellement sur la réaction cathodique et peut être considéré comme inhibiteur cathodique. Nous remarque aussi que les densités de courant i_{corr} diminuent avec l'augmentation de la concentration en CuSO₄: i_{corr} est de l'ordre de 18.315 mA/cm² a blanc et atteint une valeur de 9.722 mA/cm² avec une efficacité de 61.77% pour 510⁻⁴M de Cu²⁺.
- En présence de l'AETP, les densités de courant i_{corr} diminuent avec la concentration en CuSO₄: i_{corr} atteint une valeur minimale de 2.71mA.cm⁻² pour le système 5 10⁻⁵ M de l'AETP avec 5 10⁻⁴ M de CuSO₄, avec une efficacité de 85% ceci, montre l'existence d'un phénomène de synergie entre l'AETP et CuSO₄.
- Le déplacement du potentiel de corrosion vers les valeurs positives peut être dû à l'adsorption des ions Cu²⁺ à la surface de l'acier et par suite, l'adsorption de l'AETP est favorisée aux faibles potentiels. L'effet de synergie entre l'AETP et Cu²⁺ peut être expliqué par le fait que l'addition de Cu²⁺ stabilise l'adsorption de l'AETP à la surface de l'acier. Cette stabilisation est expliquée par les interactions entre l'AETP et les cations Cu²⁺.

En conclusion, la spectroscopie d'impédance et les courbes $E=f(I)$ montrent que la présence de Cu à une concentration de $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ avec $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ de l'AETP permet d'avoir le meilleur taux d'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier au carbone en milieu H_2SO_4 0,5M.

III.3 Etude de l'effet de la température :

La température est l'un des facteurs susceptibles de modifier le comportement d'un matériau dans un milieu corrosif. Elle peut modifier l'interaction métal-inhibiteur dans un milieu donné. Afin d'approfondir nos connaissances sur le mécanisme d'adsorption de l'acide phosphonique, on a envisagé une étude de l'effet de la température dans l'intervalle 25-55°C. Dans un premier temps la molécule de phosphonate sera testée à une concentration de $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ (M), puis une investigation sur le comportement de l'AETP en présence des ions Cu^{2+} .

III.3.1 Etude potentiodynamique :

L'effet de la température sur la réaction acide- surface de l'acier est très complexe, car beaucoup de changements peuvent arriver à la surface métallique comme la gravure rapide. La figure III.13 représente l'effet de la température sur les courbes de polarisation cathodiques et anodiques de l'acier en milieu H_2SO_4 0.5M en absence et en présence du système $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ d'AETP + $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ de Cu^{2+}

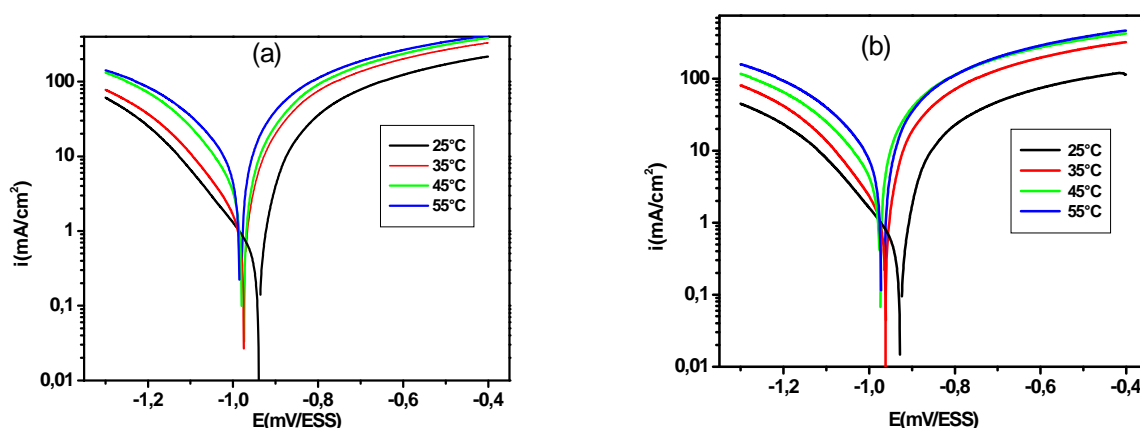


Figure III.13: Effet de la température sur les courbes de polarisation cathodiques et anodiques de l'acier en milieu H_2SO_4 0.5M en l'absence (a) et en présence du système $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ d'AETP + $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ de Cu^{2+} (b).

D'après ces courbes, nous constatons que :

- Les densités de courant anodiques augmentent avec l'accroissement de la température de 25 à 55°C, les courbes dans la partie cathodique sont pratiquement bien séparées, indiquant que la réduction de l'hydrogène à la surface de l'acier se fait selon le même mécanisme 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}), sont données dans le tableau III.7.

Tableau III.7 : Paramètres électrochimiques relatifs à l'électrode d'acier dans un milieu H_2SO_4 (0.5) M sans et avec du système $510^{-5}M$ d'AETP + $510^{-4}M$ de Cu^{2+} à différentes températures.

T (°C)	à blanc		$510^{-5}M$ d'AETP + $510^{-4}M$ de Cu^{2+}		E (%)
	E_{corr} (mV/ESS)	i_{corr} (mA/cm ²)	E_{corr} (mV/ESS)	i_{corr} (mA/cm ²)	
25	-0.911	18.315	-0.925	2.71	85.20
35	-0.977	18.47	-0.965	10.58	42.71
45	-0.969	19.256	-0.980	13.64	29.16
55	-0.962	20.010	-0.972	15.72	21.43

D'une manière générale, les valeurs de i_{corr} augmentent avec la température, que l'on soit ou non en présence d'inhibiteur dans la solution (tableau III.7). L'évolution des courants de corrosion dans la solution corrosive présente une croissance régulière et rapide, confirmant une dissolution métallique croissante avec l'augmentation de la température. Ainsi, l'efficacité inhibitrice diminue quand la température augmente.

III.3.2 Etude par spectroscopie d'impédance Electrochimique :

Les diagrammes de Nyquist obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique après 30 min d'immersion sont présentés sur la figure III.14. Le tracé de Nyquist révèle l'existence d'une seule boucle capacitive dont le diamètre diminue avec l'augmentation de la température pour les deux milieux étudiés. Les valeurs des paramètres électrochimiques obtenues sont réunies dans le tableau III.8.

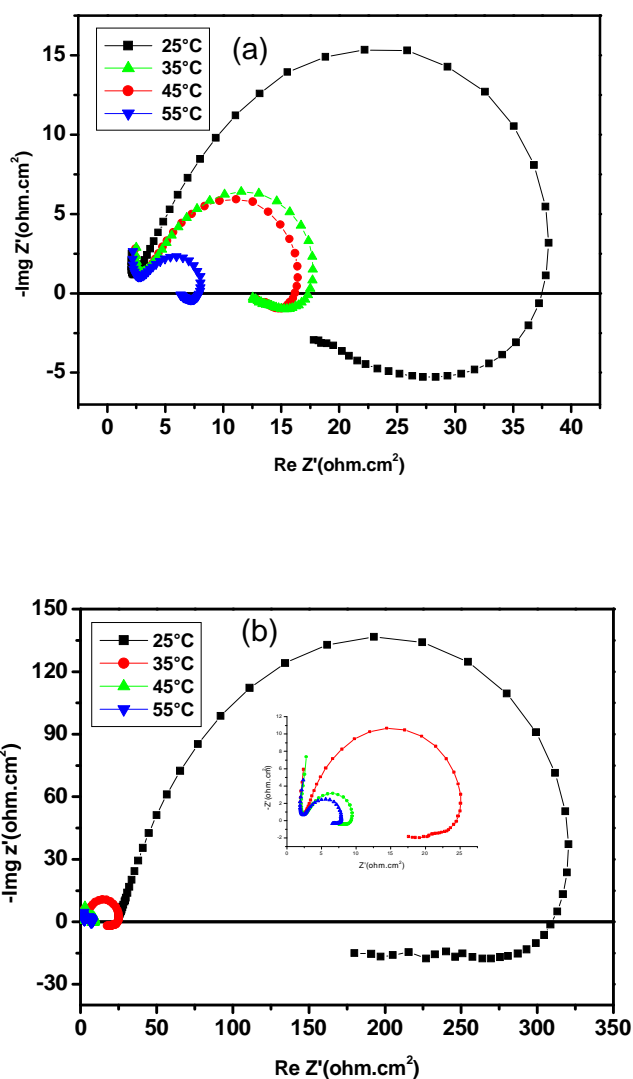


Figure III.14 : Diagrammes de Nyquist de l'acier dans une solution 0.5 M H_2SO_4 (a) et 510^{-5} M AETP + 510^{-4} M Cu^{2+} (b) après 30 min d'immersion à différentes températures.

Tableau III.8 : Paramètres électrochimiques relatifs à l'électrode d'acier dans un milieu H_2SO_4 0.5 M sans et avec du système 510^{-5} M d'AETP + 510^{-4} M de Cu^{2+} à différentes températures.

T (°C)	(Sans inhibiteur)			510^{-5} M d'AETP + 510^{-4} M de Cu^{2+}			E (%)
	R_e (ohm.cm ²)	R_{ct} (ohm.cm ²)	C_{dl} (μ F.cm ⁻²)	R_e (ohm.cm ²)	R_{ct} (ohm.cm ²)	C_{dl} (μ F.cm ⁻²)	
25	2.5	49.43	322	2.5	442.82	120	88.83
35	2.5	18.3	202.92	2.5	31.82	126.94	42.48
45	2.5	11.25	236.14	2.5	19.14	129.03	41.12
55	2.5	8.19	194.42	2.5	9.74	134.72	15.89

Les résultats obtenus permettent d'en déduire une nette diminution des valeurs de R_{ct} et une augmentation de la capacité de la double couche à haute fréquence avec le passage de la température de 25 à 55°C. Ainsi, l'efficacité inhibitrice diminue en fonction de la température.

III.3.3 Calcul de l'énergie d'activation :

Généralement les interactions inhibiteur/métal peuvent être élucidées par l'utilisation de paramètres thermodynamiques. Radovici [64], propose un classement des inhibiteurs en se basant sur la comparaison des énergies d'activations obtenues en leur présence E_a^i ou non E_a .

- Les inhibiteurs pour lesquels $E_a^i > E_a$, s'adsorbent sur le métal par des liaisons de nature électrostatiques très sensibles à l'augmentation de la température (physisorption).
- Les inhibiteurs pour lesquels $E_a^i < E_a$, s'adsorbent sur la surface métallique par des liaisons fortes et pouvant augmenter le pouvoir protecteur à des températures élevées (chimisorption)
- Les inhibiteurs pour lesquels $E_a^i = E_a$, ne présente pas d'évolution du pouvoir protecteur avec les changements de température.

La relation permettant de calculer l'énergie d'activation à partir d'une grandeur électrochimique comme la vitesse de corrosion est de type Arrhenius définie comme suit :

$$i_{corr} = A e^{(-E_a / R T)}$$

Avec :

i_{corr} : Densité du courant de corrosion.

A: Constante de fréquence.

E_a : Énergie d'activation.

T : Température absolue en K.

R : Constante des gaz parfaits.

L'arrangement de la relation précédente permet de représenter $\ln i_{corr}$ en fonction de $1/T$ dont la variation est une droite. La pente de cette droite donne accès à l'énergie d'activation et l'ordonnée à l'origine n'est que le facteur de fréquence. La variation de $\ln (i_{corr})$ en fonction de $(1/T)$ en absence et en présence d'AETP sont données, à la concentration $5 \cdot 10^{-5}$ avec $5 \cdot 10^{-4}$ (M), sur la figure III.15. Les courbes obtenues sont linéaires et permettent d'estimer les énergies d'activation et les facteurs de fréquence à partir des pentes et l'ordonnée à l'origine respectivement. Les paramètres cinétiques sont rapportés dans le tableau III.8.

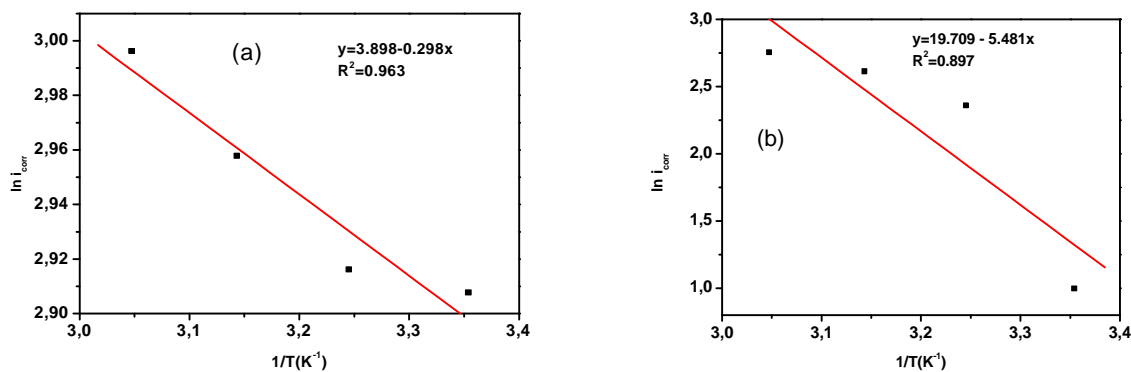


Figure III.15 : Variation de i_{corr} en fonction de $(1/T)$ pour dans une solution 0.5 M H_2SO_4 (a) à blanc (b) système de l'AETP $5 \cdot 10^{-5}(M)$ + $Cu^{2+} 5 \cdot 10^{-4} (M)$.

Tableau III.9 : Valeurs de l'énergie d'activation et du facteur de fréquence sans et avec addition de l'inhibiteur.

Inhibiteur	A	E_a (kJ/mol)	R^2
à blanc	0.256	2.476	0.963
$510^{-5}M$ AETP + $5 \cdot 10^{-4} M$ Cu	0.050	45.547	0.897

L'inspection des données du tableau III.9, montrent que l'énergie d'activation est supérieure en présence de l'inhibiteur ce qui indique une augmentation de la barrière énergétique dans ces conditions. Cette augmentation de E_a ceci peut être expliquer par le fait que le système $510^{-5}M$ AETP + $5 \cdot 10^{-4}M$ Cu^{2+} s'adsorbe à la surface de l'acier en formant des liaisons de nature électrostatique (physisorption).

III.4 Etude gravimétrique :

Dans cette partie de l'étude, nous avons effectué des mesures gravimétriques de l'acier en carbone en milieu H_2SO_4 0.5M en l'absence et en présence de concentrations d'inhibiteur.

La durée d'immersion a été de 6h à une température de $25^\circ C$. Le tableau III.9 donne les valeurs de la vitesse de corrosion (W) et du pourcentage d'efficacité inhibitrice ($E\%$) calculés par gravimétrie pour une concentration d'AETP seul et le mélange binaire (AETP- Cu^{+2}) en milieu H_2SO_4 0.5M. La valeur de l'efficacité inhibitrice est donnée par la relation suivante:

$$E(\%) = (W - W_{inh} / W) * 100$$

où W et W_{inh} sont les vitesses de corrosion de l'échantillon après immersion dans la solution respectivement sans et avec inhibiteur.

Tableau III.10 : Vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans H_2SO_4 0.5M sans et avec addition de l'AETP- Cu^{2+} à 25°C.

[AETP] (M)	[Cu^{+2}] (M)	W ($mg.cm^{-2}.h^{-1}$)	E (%)
-	-	0.20	-
510^{-5}	510^{-4}	0.027	85.69

L'analyse des résultats du tableau III.10, nous montre clairement que l'efficacité inhibitrice du mélange binaire de l'AETP- Cu^{2+} dans un milieu H_2SO_4 0.5 (M) atteint une valeur d'environ 85.69%. Ceci peut être dû au recouvrement de la surface par un film protecteur.

III.5 Caractérisation de la surface par MEB et EDX :

L'état de surface de la plaque de l'acier au carbone après opération du polissage aux papiers abrasifs à grosseur de grains dégressifs ainsi que sa composition sont présentés sur la figure III.16. L'analyse de cette surface par microscopie électronique à balayage montre uniquement les rayures de polissage mécanique. Le spectre EDX montre que la couche extérieure est composée de fer avec un pourcentage élevé et de différents éléments en faible concentration comme (Si, Zn, Cu, Cr.....).

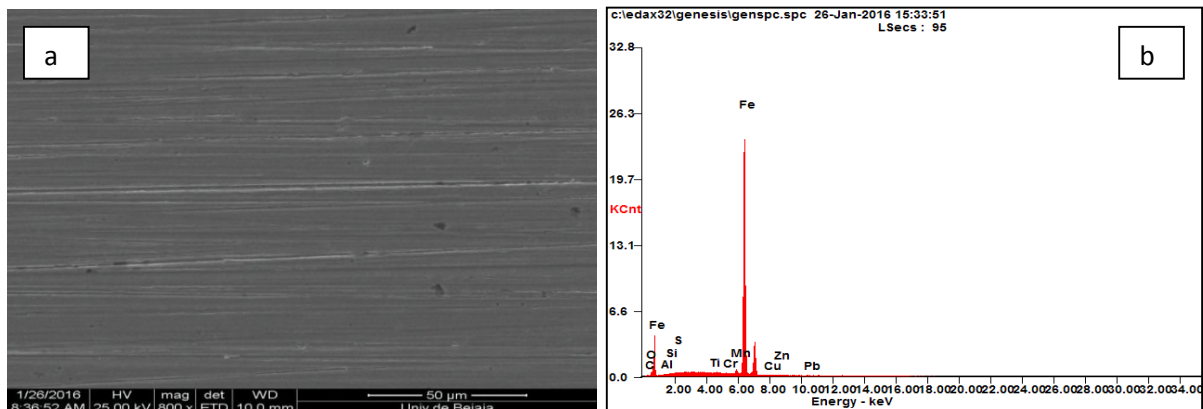


Figure III.16: Etat de la surface et la composition d'une plaque d'acier observée par le MEB (a) et EDX avant manipulation (b).

La figure (III.17) montre la morphologie de la couche de produits de corrosion formée après 6 heures d'immersion dans la solution de H_2SO_4 . On peut observer sur la surface des taches noires

correspondant à des caractères du à une corrosion localisée (piqûres de corrosion), ainsi que des zones grises et blanches rappelant à la structure des oxydes de fer. Ceci indique que la surface du fer est attaquée. La couche d'oxyde développée sur la surface de fer n'est pas homogène présentant un dépôt à caractère poreux.

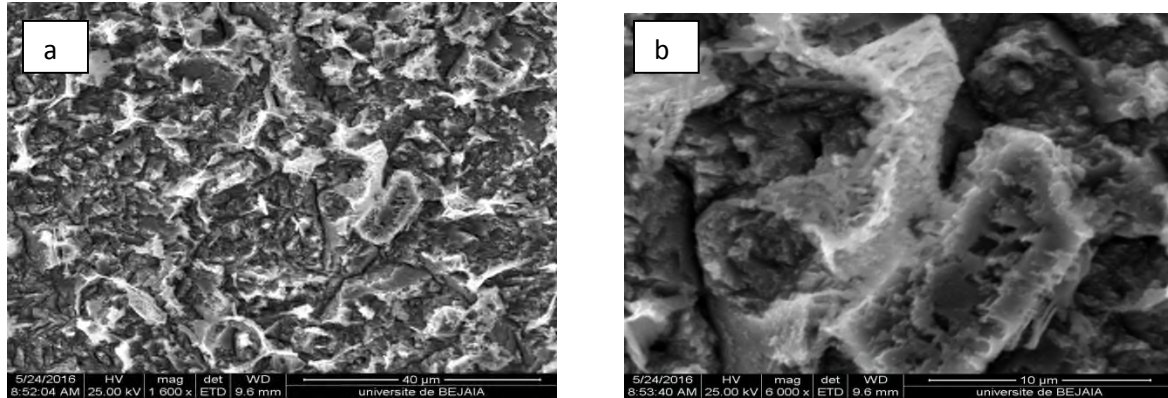


Figure III.17 Etat de la surface des plaques de fer observée par le MEB après 6 heures d'immersion dans $H_2SO_4 0.5(M)$ sans inhibiteur.

Les figures III.18 (a, b) montrent la morphologie de la couche formée après 6 heures d'immersion dans la solution contenant $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l de l'AETP combiné avec $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l de Cu^{+2} . Nous constatons que l'état de la surface est totalement différent de celui obtenu en absence de mélange ; celui-ci est plus homogène ce qui indique la formation d'un film organique craquelé et quelques oxydes sont détectés sur le film (zones blanches).

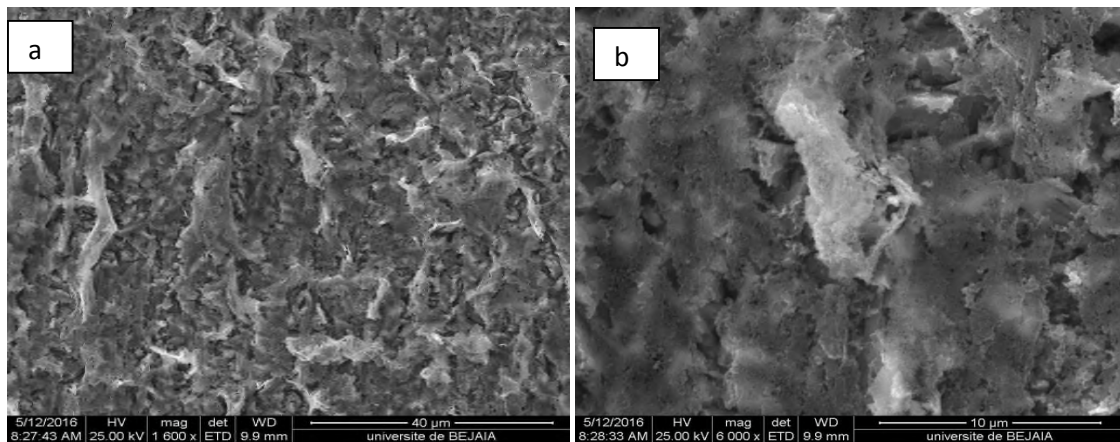


Figure III.18. Etat de la surface des plaques de fer observée par le MEB après 6 heures d'immersion dans $H_2SO_4 0.5M$ avec $5 \cdot 10^{-5}M$ de l'AETP + $5 \cdot 10^{-4}M$ de Cu^{+2}

L'observation au microscope électronique à balayage montre que la présence de $510^{-5}M$ de l'AETP + $510^{-4}M$ de Cu^{+2} rend la surface de l'acier plus homogène avec l'absence de forme de corrosion.

L'analyse EDX réalisée en différentes zones révèle la présence de carbone, de fer, d'oxygène, de phosphore, et le cuivre (fig. III.19) qui peuvent être associés à la présence de l'AETP -Cu en surface.

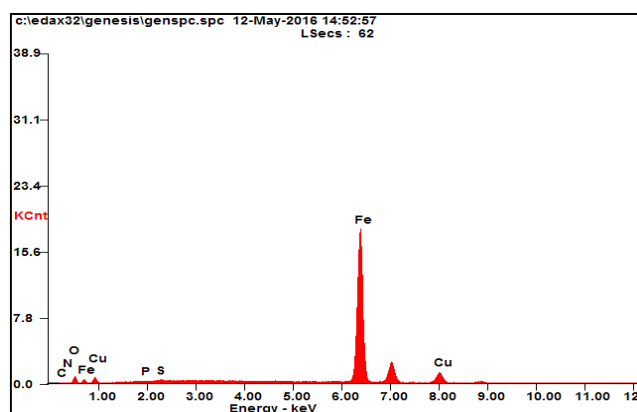


Figure III.19 : Spectre EDX correspondant aux plaques de fer après 6 heures d'immersion dans H_2SO_4 0.5M avec $510^{-5}M$ de l'AETP + $510^{-4}M$ de Cu^{+2} .

Des études potentiométrique sur la complexation des ions Cu^{2+} et l'acide tétraphosphonique (ATP) ont montré qu'en milieu très acide la formation d'un complexe de type $[CuLH_6]^{2-}$ avec une abondance de 95% à un pH = 2,7 [41]. Le complexe formé aide à augmenter considérablement la taille de la molécule de départ (AETP), ce qui nous permet de supposer que lorsque le métal est immergé dans la solution ($0,5M H_2SO_4 + 510^{-5}M$ d'AETP + $510^{-4}M$ de Cu^{+2}), le complexe formé s'adsorbe sur le métal couvrant ainsi une surface plus importante, et donc permette d'augmenter le pouvoir inhibiteur de la corrosion de la molécule.

L'effet de synergie est défini comme étant le renforcement de l'action inhibitrice de la corrosion d'un composé habituellement utilisé en forte concentration par ajout d'un autre composé en faible concentration.

Dans notre cas, nous avons essayé de calculer le facteur de synergie à partir de l'équation ci-dessous en utilisant les rendements d'inhibition déduits des diagrammes d'impédance pour le mélange $510^{-5}M$ de l'AETP + $510^{-4}M$ de Cu^{+2} :

$$S = \frac{1 - \theta_{1+2}}{1 - \theta'_{1+2}}$$

Avec

$$\theta_{1+2} = (\theta_1 + \theta_2) - (\theta_1 * \theta_2)$$

θ_1 : est le recouvrement de l'inhibiteur 1

θ_2 : est le recouvrement de l'inhibiteur 2

θ'_{1+2} : est le recouvrement des deux inhibiteurs (1 et 2) combinés.

Après calcul nous avons trouvé une valeur de 1.25 pour le système $5 \cdot 10^{-5} \text{M}$ de l'AETP + $5 \cdot 10^{-4} \text{M}$ de Cu^{+2} . On remarque que la valeur de S est supérieur à l'unité on peut dire qu'il y'a un effet de synergie entre les deux inhibiteurs.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion :

Le présent travail a été consacré à l'étude de l'inhibition de l'acier au carbone par une nouvelle molécule dérivée de phosphonate « l'acide éthylène tétraphosphonique » (AETP) et de son complexe avec les ions Cu^{2+} dans H_2SO_4 0.5 M.

L'évaluation des propriétés pouvoir inhibiteur de l'AETP et de son complexe avec Cu^{2+} a été effectuée par différentes techniques électrochimique stationnaires (polarisation potentiodynamique) et transitoire (la spectroscopie d'impédance électrochimique). Cette étude a été complétée par des analyses de surface.

Les résultats obtenus par polarisation potentiodynamique ont montrés que la molécule AETP seule inhibe modérément la corrosion de l'acier aux concentrations utilisées. Son efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de sa concentration. Elle est de 85% pour une concentration de 10^{-3}M d'AETP. Il a été montré que le composé est un inhibiteur mixte et agit par simple adsorption en bloquant les sites anodiques et cathodiques de la surface de l'acier.

L'étude par la méthode des impédances électrochimique a révélée des diagrammes au potentiel de corrosion, généralement formés par une boucle capacitive à haute fréquence attribuée au transfert de charge et une boucle inductive à basse fréquence due à l'adsorption de l'AETP. En effet une augmentation importante de l'impédance totale, suivie de la diminution de la capacité de double couche ont été enregistré.

Par ailleurs, nous avons montré que l'adsorption de l'inhibiteur se fait selon une isotherme de Langmuir.

Lorsque la molécule est combinée avec les ions Cu^{2+} cela conduit à une amélioration des rendements de l'inhibition, notamment pour le système ($5 \cdot 10^{-5}\text{M}$ AETP + $5 \cdot 10^{-4}\text{M}$ Cu^{+2}). Nous avons aussi montré que l'ajout du Cu en solution permet à l'acier de résister à l'influence de la température sur la corrosion de l'acier en milieu H_2SO_4 0,5M. Cette étude nous a confirmé l'existence d'un effet de synergie entre l'AETP et le Cu.

La caractérisation par le MEB couplé avec l'EDX a permis de mettre en évidence la formation d'un film organique dense et continue incorporant les produits de corrosion sur la surface de l'acier.

Les résultats de cette étude sont encourageants et nous pouvons envisager leurs perspectives.

Dans un premier temps, nous envisageons d'approfondir la présente étude par des analyses complémentaires telles que la spectroscopie de photoélectrons (XPS) et RAMAN.

Dans un deuxième temps, un effet de synergie sera recherché par l'association avec d'autres cations métalliques ou d'autres composés organiques afin d'améliorer l'action inhibitrice du composé (Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ce^{2+} ...).

Références Bibliographiques

- [1] R.M. Latanision, *Mater. Perform.*, 26, 9 (1987).
- [2] J. Benard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot, *Métallurgie générale*, Masson Editeurs, (1969).
- [3] H.E. Waldrip, *Present Day Aspects of Condensate Well Corrosion*. *Corrosion*, 4, 611 (1948).
- [4] 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).
- [5] *NACE Glossary of Corrosion Terms*. *Materials Protection*, 4, 79 (1965).
- [6] E. Heitz, *Proc. 4th European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Ann, Univ. Ferrara, Italy, N.S., Sez. V, Suppl. 6, 432 (1975).
- [7] J. Jaworska, H. V. Genderen-Takken, A. Hanstveit, E. v. d. Plassche, T. Feijtel *Chemosphere*, 47, 655 (2002).
- [8] C.C. Nathan, *Corrosion Inhibitors*, NACE, Houston, (1973).
- [9] M. Koudela, J. Sancher, J. Augustinsky, *J. Electrochem. Soc.*, 129, 1186 (1982).
- [10] C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pebère *Inhibiteurs de corrosion*. In : G. Beranger, H. Mazille, *Corrosion et Anticorrosion (pratique industrielle)*, Hermès Science Publications, Paris, 245 (2002).
- [11] J.O'M. Bockris, D.A.D. Swinkels, *J. Electrochem. Soc.*, 111, 736 (1965).
- [12] J.G.N. Thomas, *5th European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Ann. Univ. Ferrara, Italy, 453 (1980).
- [13] L.I. Antropov, *1st International Congress on Metallic Corrosion*, Butterworths, London, 147 (1962).
- [14] J. Jaworska, H. Van Genderen-Takken, A. Hanstveit, E. Plassche, T. Feijtel, *Chemosphere*, 47, 655 (2002).
- [15] H. Amar, J. Benzakour, D. Villemin, *Appl. Surf. Sci.*, 352, 6162 (2006).
- [16] X.H. To, N. Pebere, N. Pelaprat, B. Boutevin, Y. Hervaud, *Corros. Sci.*, 39, 1925 (1997).
- [17] S. Ramesh, S. Rayeswari, S. Maruthamuthu, *Appl. Surf. Sci.*, 229, 214 (2004).
- [18] S. Ramesh, S. Rajeswari, *Electrochim. Acta.*, 49, 811 (2004).
- [19] S. Saker , N. Aliouane , H. Hammache , S. Chafaa ,G. Bouet, *Ionics* 21, 2079 (2015)
- [20] I.N. Putilova, S.A. Balezin, V.P. Barannick, *Mettalic Corrosion Inhibitors*. Pergamon Press, New york (1960).

- [21] N. Hackerman, T. Murakawa, *Corros. Sci.*, 4, 387 (1964).
- [22] N. Hackerman, G. M. Schmid, *J. Electrochem. Soc.*, 109, 243 (1962).
- [23] N. Hackerman, R. M. Hurd, R. R. Annand, *Corrosion*, 18, 37 (1962).
- [24] N. Hackerman, E.S. Snavely, J.S. Payen, *J. Electrochem. Soc.*, 113, 677 (1966).
- [25] N. Hackerman, H. Kaesche, *J. Electrochem. Soc.*, 105, 191 (1958).
- [26] N. Hackerman, R.M. Hurd, R.R. Annand, *J. Electrochem. Soc.*, 112, 138 (1965).
- [27] B.E. Conway, *Transactions of the symposium on Electrode Process.* John Wiley, New York (1961).
- [28] J. M. Kolotyrkin, *J. Electrochem. Soc.*, 108, 209 (1961).
- [29] M. Schmid, N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.*, 109, 243 (1962).
- [30] S. Rajendran, B.V. Apparao, N. Palaniswamy, *Electrochim. Acta*, 44, 533 (1998).
- [31] S.A. Umoren, Y. Li, F.H. Wang, *Corros. Sci.*, 52, 1777 (2010).
- [32] S. A. Umoren, Y. Li, F. H. Wang, *Corros. Sci.*, (Accepted) (2010).
- [33] D. Asefi, M. Arami, N. Mahmoodi, *Corros. Sci.*, 52, 794 (2010).
- [34] X. Li, S. Deng, H. Fu, G. Mu, *Corros. Sci.*, 52, 1167 (2010).
- [35] S. Rajendran, B.V. Apparao, N. Palaniswamy, V. Periasamy, G. Karthikeyan. *Corros. Sci.*, 43, 1345 (2001).
- [36] G. Beranger, H. Mazille, *Corrosion et anticorrosion : pratique industrielle*. Paris : Lavoisier, Hermès Science. Publications, 2002, 303 (Traité Mécanique et ingénierie des matériaux. Alliages métalliques). ISBN 2-7462-0467-3.
- [37] D. Demadis, D. Katarachia, M. Koutmos, *Inorg. Chem. Communi.*, 8, 254 (2005)
- [38] S. Cheng, S.G. Chen, T. Liu, X.T. Chang, Y.S. Yin, *Electrochimica Acta* 52, 5932 (2007)
- [39] M.A. Migahed, M.A. Hegazy ↑, A.M. Al-Sabagh *Corrosion Science* 61,10 (2012)
- [41] N. Aliouane, H. Hammache, O. Duval, 1ère conférence nationale sur la chimie et ses applications CNCA'1 26-27 Avril 2016.
- [31] S.A. Umoren, Y. Li, F.H. Wang, *Corros. Sci.*, 52, 1777 (2010).
- [32] S. A. Umoren, Y. Li, F. H. Wang, *Corros. Sci.*, (Accepted) (2010).
- [33] D. Asefi, M. Arami, N. Mahmoodi, *Corros. Sci.*, 52, 794 (2010).
- [34] X. Li, S. Deng, H. Fu, G. Mu, *Corros. Sci.*, 52, 1167 (2010).
- [42] N. Aliouane, S. Chafaa, T. Douadi, J. J. Hélesbeux, M. A. Khan, O. Duval et G. Bouet *Heteroatom Chemistry* 21, 51 (2010).
- [43] N. Aliouane, J. J. Hélesbeux, T. Douadi, M. A. Khan, G. Bouet, S. Chafaa et O. Duval *Phosphorous, Sulfur, Silicon, Relat. Elem.* 186, 354 (2011).
- [44] R.D. Armstrong, R.E. Firman, H.R. Thirk, *Disc. Faraday Soc.*, 56, 244 (1973).

- [45] R.D. Armstrong, M.F. Bell, A.A. Metcalfe, *J. Electroanal. Chem.*, 77, 287 (1977).
- [46] F. Bentiss, M. Traisnel, H. Vezin, M. Lagrenée, *Ind. Engng. Chem. Res.*, 39(10), 3732 (2000).
- [47] F. Bentiss, M. Lagrenée, M. Traisnel, J. C. Hornez, *Corros. Sci.*, 41, 789 (1999).
- [48] F. Bentiss, M. Traisnel, M. Lagrenée, *Corros. Sci.*, 32, 743 (1991).
- [49] L. Elkadi, B. Mernari, M. Traisnel, F. Bentiss, M. Lagrenée, *Corros. Sci.*, 42, 703 (2000).
- [50] T. Tsuru, S. Haruyama, B. Gijustu, *J. Jap. Soc. Corros. Engng.*, 27, 573 (1978).
- [51] K.C. Emregül, M. Hayvali, *Corros. Sci.* 48, 797 (2006).
- [52] A. Benyaich, M. Roch, J. Pagetti, M. Troquet, *Matériaux et Techniques*, 76, 36 (1988).
- [53] S.S. Abd El-Rehim, H.H. Hassan, M.A. Amin, *Mater. Chem. Phys.*, 70, 64 (2001).
- [54] S. Martinez, M. Metikos-Hukovic, *J. Appl. Electrochem.*, 33, 1137 (2003).
- [55] X. Wu, H. Ma, S. Chen, Z. Xu, A. Sui, *J. Electrochem. Soc.*, 146, 1847 (1999).
- [56] H. Ma, X. Cheng, G. Li, S. Chen, Z. Quan, S. Zhao, L. Niu, *Corros. Sci.*, 42, 1669 (2000).
- [57] A. Amin, S. Abd El-Rehim, F. El-Sherbini, S. Bayoumi *Electrochim. Acta*, 52, 3588 (2007).
- [58] H. Ashassi-Sorkhabi, N. Ghalebsaz-Jeddi, F. Hashemzadeh, H. Jahani *Electrochimica Acta*, 51, 3848 (2006).
- [59] H. Hassan, E. Abdelghani, A. Amin, *Electrochimica Acta*, 52, 6359 (2007).
- [60] S. Bilgiç, N. çaliskan, *Appl. Surf. Sci.*, 152, 107 (1999).
- [61] H.S. Awad, *Anti-Corros. Methods Mater.* 52, 22 (2005).
- [62] A. Yurt, S. Ulutas, H. Dal, *Appl. Surf. Sci.* 253, 919 (2006)
- [63] M. Abdallah, *Corros. Sci.* 44, 717 (2002)
- [64] O. Radovico, *Proc. 7th European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Ann. Univ. Ferrara, Italy, 330 (1990).

Liste des figures

N°	Figure	page
Figure I.1	Classement des inhibiteurs de la corrosion	06
Figure I.2	Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion du à la présence d'un inhibiteur cathodique, anodique et mixte.	08
Figure II.1	Photographie de la chaîne électrochimique (a), Dispositif expérimental électrochimiques (b).	17
Figure II.2	Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel.	18
Figure II.3	Déphasage α observé au niveau du repère du spectre : (a) Cas idéal, en théorie pour une surface uniformément accessible, (b) Spectre obtenu dans la plupart des cas pratiques.	20
Figure II.4	Circuit électrique équivalent proposé pour l'interface métal/électrolyte lors de l'adsorption d'un film inhibiteur.	21
Figure II.5	Diagramme d'impédance correspondant à l'interface métal/électrolyte après adsorption et formation d'un film à la surface.	22
Figure III.1	Courbes potentiostatiques $E=f(t)$ en fonction de la concentration de l'AETP en milieu sulfurique 0.5 M.	25
Figure III.2	Courbes de courant-tension (I-E) (a), (b), droites de Tafel (c) obtenues après 30 mn d'immersion de l'acier dans H_2SO_4 sans et avec addition de différentes concentrations de l'AETP	26
Figure.III.3	Diagrammes de Nyquist de l'acier dans H_2SO_4 0.5M contenant différentes concentrations de l'AETP à 25°C	29
Figure III.4	Diagramme de Nyquist de l'acier dans HCl 1M.	30
Figure III.5	Diagramme de Bode pour l'acier en milieu H_2SO_4 0.5 M contenant différentes concentrations en AETP à 25°C.	31
Figure III.6	Modèles des circuits équivalents pour l'interface acier / H_2SO_4 0,5M + AETP.	31
Figure III.7	Isotherme d'adsorption de Langmuir (a), Isotherme d'adsorption de Temkin (b), Isotherme d'adsorption de Frumkin (c) de l'acier dans H_2SO_4 0,5M en présence de l'AETP à 25°C.	34
Figure III.8	Evolution du potentiel d'abandon d'une électrode en acier au dans H_2SO_4 0.5 M, sans et avec le mélange binaire après 30 minute d'immersion avec différentes concentration de Cu^{2+} , (a) $[AETP]=5.10^{-6}M$; (b) $5 \cdot 10^{-5}$ et (c) $10^{-4}M$.	37

Figure III.9	Diagramme d'impédance de Nyquist (a) et le Bode (b) pour une concentration de $5 \cdot 10^{-6}$ M d'AETP avec différente concentration de Cu^{2+}	38
Figure III.10	Diagramme d'impédance de Nyquist (a) et le Bode (b) pour une concentration de $5 \cdot 10^{-5}$ M d'AETP avec différentes concentrations de Cu^{2+}	39
Figure III.11	Diagramme d'impédance de Nyquist (a) et le Bode (b) pour une concentration de $5 \cdot 10^{-4}$ M d'AETP avec différentes concentrations de Cu^{2+}	40
Figure III.12	Courbes de polarisation linéaire (a, b) et semi logarithmique (c) obtenues pour l'acier après 30 minutes d'immersion dans H_2SO_4 sans et avec $5 \cdot 10^{-5}$ M d'AETP avec différente concentration de Cu^{2+} .	42
Figure III.13	Effet de la température sur les courbes de polarisation cathodiques et anodiques de l'acier en milieu H_2SO_4 0.5M en l'absence (a) et en du système $5 \cdot 10^{-5}$ M d'AETP + $5 \cdot 10^{-4}$ M de Cu^{2+} (b).	44
Figure III.14	Diagrammes de Nyquist de l'acier dans une solution 0.5 M H_2SO_4 (a) et $5 \cdot 10^{-5}$ M AETP + $5 \cdot 10^{-4}$ M Cu^{2+} (b) après 30 min d'immersion à différentes températures.	46
Figure III.15	Variation de i_{coor} en fonction de $(1/T)$ pour dans une solution 0.5 M H_2SO_4 (a) à blanc (b) système de l'AETP $5 \cdot 10^{-5}$ (M) + $\text{Cu}^{2+} 5 \cdot 10^{-4}$ (M).	48
Figure III.16	Etat de la surface et la composition d'une plaque d'acier observée par le MEB et EDX avant manipulation.	49
Figure III.17	Etat de la surface des plaques de fer observée par le MEB après 6 heures d'immersion dans H_2SO_4 0.5(M) sans inhibiteur	50
Figure III.18	Etat de la surface des plaques de fer observée par le MEB après 6 heures d'immersion dans H_2SO_4 0.5(M) avec $5 \cdot 10^{-5}$ M de l'AETP + $5 \cdot 10^{-4}$ M de Cu^{2+} .	50
Figure III.19	Spectre EDX correspondant aux plaques de fer après 6 heures d'immersion dans H_2SO_4 0.5(M) avec $5 \cdot 10^{-5}$ M de l'AETP + $5 \cdot 10^{-4}$ M de Cu^{2+} .	51

Liste des tableaux

N°	Tableau	page
Tableau II.1	Composition massique de l'acier au carbone.	15
Tableau II.2	Résumé des différentes concentrations utilisées en ATP et Cu^{2+} .	16
Tableau III.1	Paramètres électrochimique de tafel relatifs à l'acier au dans H_2SO_4 0.5M sans et avec l'AETP à différentes concentrations.	28
Tableau III.2	Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans H_2SO_4 et avec addition de différentes concentrations de l'AETP à 25°C	32
Tableau III.3	Variation de θ en fonction de la concentration en AETP	34
Tableau III.4	Composition des différentes concentrations Cu^{2+} /AETP	36
Tableau III.5	Paramètres électrochimique de l'acier au carbone dans le milieu sulfurique 0.5 M en absence et présence du système binaire AETP- Cu^{+2} à différentes concentrations.	41
Tableau III.6	Paramètres électrochimique relatifs à l'acier au carbone dans H_2SO_4 , sans et avec $5 \cdot 10^{-5}\text{M}$ d'AETP avec différente concentration de Cu^{+2} .	43
Tableau III.7	Paramètres électrochimiques relatifs à l'électrode d'acier dans un milieu H_2SO_4 (0.5)M sans et avec du système $5 \cdot 10^{-5}\text{M}$ d'AETP + $5 \cdot 10^{-4}\text{M}$ de Cu^{2+} à différentes températures.	45
Tableau III.8	Paramètres électrochimiques relatifs à l'électrode d'acier dans un milieu H_2SO_4 (0.5) M sans et avec du système $5 \cdot 10^{-5}\text{M}$ d'AETP + $5 \cdot 10^{-4}\text{M}$ de Cu^{2+} à différentes températures.	46
Tableau III.9	Valeurs de l'énergie d'activation et du facteur de fréquence sans et avec addition de l'inhibiteur.	48
Tableau III.10	Vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans H_2SO_4 0.5M sans et avec addition de l'AETP- Cu^{2+} à 25°C.	49